

Über die blauen Lösungen des Schwefels

von

HERMANN ANSLINGER

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE BLAUEN LÖSUNGEN
DES SCHWEFELS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Hermann Anslinger

November 1960



Berichterstatter: 1. Prof. Dr.-Ing. Hermann Lux
2. Prof. Dr.-Ing. Egon Wiberg

Tag der mündl. Prüfung: 21. 12. 1960

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hermann Lux am anorganisch-chemischen Institut der Universität München in der Zeit von Juni 1959 bis November 1960 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Hermann Lux, meinem hochverehrten Lehrer, danke ich für die wertvollen Anregungen und für die Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Herrn Prof. Dr. Egon Wiberg, dem Leiter des Institutes für anorganische Chemie, danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut.

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Problemstellung	1
II. Qualitative Beobachtungen an Lösungen des blauen Schwefels	3
1) Blaufärbung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln	3
a) Aceton	3
b) Methanol, Äthanol und andere Alkohole	5
c) Chloroform und Methylenchlorid	5
d) Dimethylsulfoxid	6
α) Mit Heptaschwefelimid	6
β) Mit Kaliumsulfid und Kaliumpolysulfid ...	8
e) Glycerin	8
α) Mit elementarem Schwefel	8
β) Mit Natriumthiosulfat	9
f) Formamid und andere stickstoffhaltige Lösungsmittel	9
2) Die Blaufärbung der KSCN-Schmelzen	10
a) Thermische Dissoziation von KSCN	10
b) Mit Schwefel	11
c) Mit Natriumthiosulfat	11
d) Mit Kaliummonosulfid	11
e) Mit Kaliumdisulfid	13
f) Mit Kaliumtrisulfid und -tetrasulfid	13
III. Experimentelle Durchführung der Extinktionsmessungen	14
1) Allgemeines	14
2) Verfahren bei Lösungen	15
3) Verfahren bei Schmelzen	16
a) Experimentelle Anordnung	16
b) Optisches System	18
c) Durchführung der Versuche	20
IV. Extinktionsmessungen an blauen Schwefellösungen ..	23
a) Heptaschwefelimid in Aceton	23
b) Heptaschwefelimid in Methanol	28
c) Heptaschwefelimid in Dimethylsulfoxid	28

	Seite
d) Kaliumpolysulfide in Dimethylsulfoxid	36
α) Kaliumdisulfid in Dimethylsulfoxid	36
β) Kaliumtrisulfid und -tetrasulfid in Dimethylsulfoxid	37
e) Kaliumrhodanid-Schmelzen	45
α) Thermisches Gleichgewicht	45
β) Lösungen von Schwefel in KSCN-Schmelzen .	49
γ) Kaliumpolysulfide in KSCN-Schmelzen	49
δ) Natriumthiosulfat in KSCN-Schmelzen	54
ϵ) Kaliumselenocyanid in KSCN-Schmelzen	54
f) Deutung der Ergebnisse,.....	59
V. Die Bildung von Thiosalzen im Temperaturbereich von 150°C - 350°C	62
1) Qualitative Untersuchungen des Verhaltens verschiedener Elemente gegenüber K_2S_2 in KSCN-Schmelze als Lösungsmittel (Pb, Ti, V, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Bi, Ag, Au, Pd, Pt, Si)..	62
2) Extinktionsmessungen an Thiosalzen in der KSCN-Schmelze	70
a) Thiovanadat	70
b) Thioaurat	76
VI. Zusammenfassung	79

I. PROBLEMSTELLUNG

Im Anschluß an die Untersuchung verschiedener Metallat-Gleichgewichte in Alkalihydroxidschmelzen sollten auch einige Gleichgewichte in Alkalisulfidschmelzen nach dem Verfahren der Extinktionsmessung näher untersucht werden. Eine wesentliche Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieses Vorhabens war die genaue Kenntnis der Beständigkeit der in Betracht kommenden Tiegelmaterialeien gegenüber Alkalisulfidschmelzen. In meiner Diplomarbeit konnte ich diese Fragen bereits klären und fand, daß vor allem Iridium und Rhodium gegen wasserfreie Alkalisulfid- und Polysulfidschmelzen beständig sind. Ich stellte zugleich aber auch fest, daß reine Alkalisulfidschmelzen wegen ihrer tiefroten Farbe und fast völligen Undurchsichtigkeit als Lösungsmittel für die Extinktionsmessungen wenig geeignet sind. Ebenso ungünstig war der relativ hohe Schmelzpunkt der Alkalisulfide. Es war daher erwünscht, nach einem Verdünnungsmittel zu suchen, das im sichtbaren Spektralbereich kein Licht absorbiert und einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt hat. Diese Bedingungen erfüllt Kaliumrhodanid; sein Schmelzpunkt liegt bei 173°C ; die Schmelze ist unterhalb 400°C vollkommen farblos und die Alkalisulfide lösen sich darin schon bei 250°C klar auf. Oberhalb 400°C entwickelt sich jedoch in der Kaliumrhodanidschmelze eine intensiv blaue Farbe, welche auch in Gegenwart gelöster Alkalisulfide erscheint. Kühlt man die Schmelze ab, so verschwindet die blaue Farbe wieder.

Die besondere Eigenschaft der Alkalirhodanide, bei 400°C blau zu werden, ist längst bekannt. Schon im Jahre 1856 beobachtete C. NÖLLNER¹⁾ beim Erhitzen von Kaliumrhodanid die Entstehung der blauen Farbe und erklärte sie durch die Bildung einer blauen Schwefelmodifikation. Obwohl seither viele Forscher um die Aufklärung des blauen Schwefels bemüht waren, ist man bis heute

1) C. NÖLLNER, Pogg. Ann. 98. 189 (1856).

noch nicht zu einem eindeutigen Ergebnis gekommen.

Eigene Versuche zeigten, daß sich die Kaliumrhodanidschmelze in Schwefeldampf bereits bei 270°C blau färbt, und daß auch eine gelbe Lösung von Alkalipolysulfid in der Kaliumrhodanidschmelze schon unterhalb 400°C eine grünlich-blaue Farbe annimmt. Die blaue Farbkomponente verhielt sich wie die blaue Farbe der reinen Rhodanidschmelze. Sie verschwand beim Abkühlen und entwickelte sich beim Erwärmen wieder. Offenbar entstand diesmal der blaue Schwefel aus dem Alkalipolysulfid. Diese Beobachtungen machten es erforderlich, im Rahmen der gestellten Aufgabe Art und Eigenschaften der vom Schwefel herrührenden Blaufärbung näher zu untersuchen. Da hierfür ein Spektralphotometer zur Verfügung stand, schien es nicht aussichtslos, mittels Extinktionsmessungen neue Erkenntnisse über die Erscheinung des blauen Schwefels zu gewinnen, obwohl bisher schon viel Material mehr qualitativer Art dazu vorliegt. Nach der Untersuchung der Kaliumrhodanidschmelze, welche den Ausgangspunkt bildete, wandte ich mich der blauen Farbe des Schwefels in anderen Lösungsmitteln zu, um zu prüfen, wieweit die Farbträger identisch waren. Erst nachdem dieser Fragenkreis soweit als möglich geklärt war, konnten Extinktionsmessungen an Thiosalz-haltigen Schmelzen in Angriff genommen werden.

II. QUALITATIVE BEOBACHTUNGEN AN LÖSUNGEN DES BLAUEN SCHWEFELS

In neuester Zeit hat H. BITTERER¹⁾ in einer umfangreichen Arbeit viele Darstellungsmethoden für blaue Schwefellösungen in organischen Lösungsmitteln gefunden und eine besonders wertvolle Literaturzusammenstellung von den bisher bekannten Arbeiten gebracht.

Eine besonders beständige blaue Lösung entsteht nach H. BITTERER durch Zusatz von 0,5 ml 2n-wäßriger KOH-Lösung zu 10 ml einer S_7NH -Lösung in Aceton, die 500 mg S_7NH in 100 ml (0,5 %) enthält. Der Farbeindruck einer solchen Lösung ist der gleiche wie der einer blauen KSCN-Schmelze und die in Abschnitt III angeführten Extinktionsmessungen zeigen in der Tat auch ziemlich gute Übereinstimmung beider Extinktionskurven. Leider verblaßte indessen die blaue Farbe der acetonischen Lösung sehr schnell, sodaß keine Messung mit dem Spektralphotometer bei Zimmertemperatur genau reproduziert werden konnte. Um genauere Untersuchungen vorzunehmen, wären Extinktionsmessungen bei tiefen Temperaturen erforderlich gewesen. Wegen des dazu notwendigen experimentellen Aufwandes zog ich es vor, zunächst nach beständigeren blauen Schwefellösungen Ausschau zu halten.

1) Blaufärbung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

a) Aceton

Die blaue Farbe, welche in konzentrierten (0,5 %igen) acetonischen S_7NH -Lösungen durch Zugabe von Alkalihydroxid entwickelt wird, ist an der Luft nur etwa eine Stunde beständig. Nimmt man an, daß es sich bei dem blauen Schwefel um ein reaktionsfähiges Atom, Molekül oder Ion handelt, das leicht mit seines-

1) H. BITTERER, Diplomarbeit Univ. München 1959.

gleichen, mit S_7NH oder mit OH^- reagieren kann, dann sollte man durch Verdünnen eine höhere Beständigkeit des blauen Schwefels erzielen. In der Tat war die blaue Farbe von verdünnten S_7NH -Lösungen bedeutend beständiger als die der konzentrierten Lösungen. Das Optimum an Beständigkeit erreichte die blaue Farbe in einer Lösung, welche durch Zugabe von einem Tropfen konzentrierter Kalilauge zu 10 ml einer 0,001 %-igen acetonischen S_7NH -Lösung hergestellt worden war. Nach 15 Stunden war die Farbe noch deutlich zu sehen.

Es wurde weiterhin geprüft, ob die Beständigkeit des blauen Schwefels durch Trennung von den Ausgangsstoffen erhöht werden kann. Eine Möglichkeit dazu ergibt sich dadurch, daß sich Glyzerin und Aceton nicht mischen und S_7NH in Glyzerin nur sehr wenig löslich ist. Wenn man daher eine blaue acetonische Lösung mit wasserhaltigem Glyzerin überschichtet (das käufliche Glyzerin enthält immer die erforderlichen Mengen Wasser), beginnt das Glyzerin sich violett zu färben, während die blaue Farbe im Aceton schwächer wird. Auch nach mehrmaligem Schütteln wird das Aceton nicht vollkommen entfärbt. Es stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der Acetonphase und der Glyzerinphase ein. Schüttelt man die so erhaltene violette Glyzerinlösung mit reinem Aceton aus, so geht ein Teil der Farbe wieder blau in das Aceton. Da S_7NH in Glyzerin nur sehr gering löslich ist, kann man den blauen Schwefel auf diese Weise von dem übrigen S_7NH trennen. Die violette Farbe im Glyzerin hält jedoch an der Luft nur 1 bis 2 Stunden. Auch die aus dem Glyzerin ins Aceton geschüttelte blaue Farbe ist nicht länger beständig als diejenige, die im Aceton direkt entwickelt wurde. Eine höhere Beständigkeit konnte durch die Trennung von S_7NH somit nicht erreicht werden.

Es ist bemerkenswert, daß sich der blaue Schwefel in Glyzerin mit violetter Farbe löst. Wie im folgenden gezeigt wird, tritt er in allen alkoholischen Lösungen mit violetter Farbe auf. Bereits geringe Mengen eines Alkohols in einem Lösungsmittel genügen, um den

Schwefel darin violett erscheinen zu lassen. Ich glaube nicht, daß zwischen dem Schwefel in der acetonischen Lösung und in der violetten alkoholischen Lösung ein tiefgreifender Unterschied besteht. Man darf vielmehr annehmen, daß die Farbänderung durch den Einfluß des Lösungsmittels auf die Extinktion im sichtbaren Bereich zustande kommt, ähnlich wie es bei Lösungen des Jods der Fall ist.

b) Methanol, Äthanol und andere Alkohole

Auch in Methanol und Äthanol erzeugt man den farbigen Schwefel am einfachsten dadurch, daß man Alkalihydroxid zu gelöstem S_7NH gibt. Wie oben erwähnt wurde, erscheint hier der Schwefel mit violetter Farbe. Auch in diesen Lösungsmitteln ist die Farbe, die in sehr verdünnten S_7NH -Lösungen erzeugt wird, wesentlich beständiger als in konzentrierteren Lösungen. Bei Zugabe eines Tropfens konz. Kalilauge zu 10 ml einer 0,001 %-igen methanolischen S_7NH -Lösung entwickelte sich zum Beispiel innerhalb einer halben Minute eine blau-violette Farbe, die über 5 Stunden beständig war, während die blau-violette Farbe, die H. BITTERER in einer etwa 0,5 %-igen Lösung herstellte, kaum eine Stunde haltbar war. In analoger Weise erhält man violette Lösungen in Propanol, Butanol, Anisol usw. Ein bemerkenswertes Ergebnis lieferte der Versuch, NaOH oder $NaOCH_3$ in wasserfreiem Butanol durch die starke Base Piperidin zu ersetzen. Die Lösung blieb auf Zusatz von Piperidin völlig farblos; erst bei Zusatz eines Tropfens Wasser entwickelte sich die blauviolette Farbe.

c) Chloroform und Methylenchlorid

In Chloroform und Methylenchlorid ist S_7NH gut löslich. Da diese Lösungsmittel sich nicht mit Wasser mischen und kein Alkalihydroxid lösen, muß man zur S_7NH -Lösung Natriummethylat in Methanol gelöst zugeben, um den farbigen Schwefel zu erhalten. Die Lösungen sind violett, vermutlich infolge der Gegenwart von Methanol. Die Farbe ist auch bei sehr verdünnten S_7NH -Lösungen nur 1 bis 2 Stunden beständig.

Überschichtet man eine violette CHCl_3 -Lösung mit Glyzerin, so geht die violette Farbe quantitativ in das Glyzerin. Gibt man der entfärbten CHCl_3 -Lösung ein zweites Mal einige Tropfen Natriummethylat in Methanol gelöst zu, so entwickelt sich die violette Farbe von neuem. Dies kann so oft wiederholt werden, bis alles S_7NH in der CHCl_3 -Lösung vollkommen verbraucht ist. Damit ist bewiesen, daß praktisch nur die violette Farbe sowie das Methanolat in das Glyzerin übergehen. Die violette Farbe kann aus dem Glyzerin nicht in Chloroform durch Ausschütteln aufgenommen werden.

Die Erscheinungen bei Verwendung von Hexan, Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel sind qualitativ die gleichen wie bei Chloroform oder Methylenchlorid; bei den genannten drei Lösungsmitteln erfolgte der Basenzusatz in Form von Natriumäthylat in Äthanol gelöst.

d) Dimethylsulfoxid

α) aus Heptaschwefelimid

Heptaschwefelimid entwickelt in Dimethylsulfoxid (DMSO) ohne Zusatz von Alkalihydroxid oder -methylat bei Zimmertemperatur sofort die blaue Farbe, die in diesem Lösungsmittel an der Luft über Tage hinaus beständig ist. Diese hohe Beständigkeit der Farbe zeigen nicht nur die verdünnten Lösungen, sondern auch die konzentrierten. Gibt man zu einer entfärbten Lösung einige Tropfen konz. wäßrige KOH-Lösung so tritt die blaue Farbe wieder auf, verschwindet jedoch bereits nach 1 bis 2 Stunden wieder.

Offenbar baut DMSO S_7NH unter Bildung des blauen Schwefels nur bis zu einem Spaltprodukt ab, das mit Alkalihydroxid wiederum unter Bildung von blauem Schwefel weiter reagieren kann. Die viel raschere Entfärbung in Gegenwart von KOH zwingt zu der Annahme, daß KOH ebenfalls mit dem blauen Schwefel in Reaktion tritt und dadurch die Unbeständigkeit der Lösungen selbst hervorruft.

Einige Reagenzien wurden auf ihre Wirkung gegenüber der

blauen S_7NH -Lösung in DMSO geprüft. Die Versuche wurden im unverschlossenen Reagenzglas durchgeführt, wobei die zu prüfende Substanz sich im Überschuß als Bodenkörper in der Lösung befand. Die Beobachtungszeit betrug ungefähr eine Stunde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Reagenz	Wirkung
=====	=====
Weinsäure	Entfärbung sofort
NH_4Cl	" "
$KBrO_3$	" "
$NaNO_3$	Farbe unverändert
NaF	" "
Na_2SO_3	Farbintensivierung
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Lösung wird tiefblau (violett-stichig) und ent- färbt sich ⁱⁿ etwa 30 Minuten
$NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$	"
$NaHCO_3$	"
$NaNO_2$	"
KCN	"

Das Ergebnis zeigt, daß Säuren und sauer reagierende Salze die blaue Farbe sofort zerstören, während alkalisch reagierende Salze die Farbe zunächst intensivieren, ihre Beständigkeit jedoch herabsetzen und damit ähnlich wie KOH selbst wirken. H. BITTERER¹⁾ hat gleiche Versuche mit der blauen Lösung in Aceton angestellt und kam zu ähnlichen Ergebnissen. Auch P.P. v. WEIMARN²⁾ weist schon darauf hin.

1) H. BITTERER, Diplomarbeit Univ. München 1959.

2) P.P. v. WEIMARN, Kolloidchem. Beihefte 22, 38 (1925).

B) mit Kaliumsulfid und Kaliumpolysulfiden

Zur Anwendung kamen wasserfreie Kaliumsulfide, die ich durch Umsetzung von Schwefel mit Kalium in flüssigem Ammoniak herstellte¹⁾. Die Versuche wurden im Schlenkrohr unter gereinigtem Stickstoff bei völligem Ausschluß von O_2 , CO_2 und H_2O durchgeführt.

K_2S löst sich in DMSO nur spärlich mit schwach gelblicher Farbe. Dagegen sind K_2S_2 und K_2S_3 in DMSO relativ gut löslich. Ihre konzentrierten Lösungen (0,1 %ig) haben eine tiefgelbe Farbe. Gibt man Alkalihydroxid zu, so färben sie sich bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Minuten grünlich-blau. Die gleiche Farbveränderung tritt ein, wenn man die 0,1 %igen Lösungen ohne Zusatz von Alkalihydroxid erhitzt. Hierbei konnte ich feststellen, daß K_2S_3 -Lösungen schon bei ungefähr $100^\circ C$ grünlich-blau werden, während K_2S_2 -Lösungen erst bei weit über $100^\circ C$ die grünlich-blaue Farbe annehmen. Beim Abkühlen verschwand die Farbe jedesmal wieder. Verdünntere (0,02 %ige) Lösungen zeigen bereits bei Zimmertemperatur einen grünlich-blauen Farbton, dessen blaue Komponente beim Erhitzen immer stärker wird. Bei K_2S_4 ist sowohl die verdünnte als auch die konzentrierte Lösung schon bei Zimmertemperatur grünlich-blau; auch hier ist der blaue Anteil bei der verdünnten Lösung größer als bei der konzentrierten. Offenbar herrscht zwischen dem blauen Schwefel und dem Kaliumsulfid ein von Konzentration und Temperatur abhängiges Gleichgewicht.

e) Glyzerin

α) mit elementarem Schwefel

P.P. v. WEIMARN²⁾ erhielt beim Erhitzen einer Schwefellösung in Glyzerin auf $160^\circ C$ eine blaue Lösung, die sich beim Abkühlen wieder entfärbte. Die blaue Farbe erhielt WEIMARN auch,

1) Eigene Diplomarbeit Univ. München 1959.

2) P.P. v. WEIMARN, Kolloidchem. Beihefte 22, 38 (1925).

wenn er den Versuch unter Stickstoff oder CO_2 -Atmosphäre durchführte. Es gelang mir jedoch nicht, die blaue Farbe auf diese Weise zu erhalten. Erst als ich der Schwefellösung eine Spur KOH zusetzte, entwickelte sich bei 160°C die blaue Farbe. Es ist daher zu vermuten, daß WEIMARN schlechtes Glasmaterial benutzte, das an das Glyzerin beim Erhitzen Alkalihydroxid abgab.

B) mit Natriumthiosulfat

Löst man wasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Glyzerin und erhitzt auf 160°C , so wird die Lösung blau; beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder. Entfärbt wird die blaue Lösung auch dann, wenn man Na_2SO_3 zugibt, wobei die Entfärbung schon durch einige Kristalle des Natriumsulfits bewirkt wird. Hier herrscht also eindeutig ein Gleichgewicht zwischen dem blauen Schwefel und dem Natriumsulfid. Man könnte diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des blauen Schwefels benutzen.

f) Formamid und andere stickstoffhaltige Lösungsmittel

Bei Verwendung von Formamid als Lösungsmittel konnte das gleiche beobachtet werden wie beim Glyzerin. Sowohl bei der Schwefellösung als auch bei der Thiosulfatlösung konnte bei 160°C die blaue Farbe beobachtet werden. Bei der Schwefellösung brauchte jedoch kein Alkalihydroxid zugesetzt zu werden, da Formamid bei 160°C schon Ammoniak abspaltet, das ebenfalls in der Lage ist mit den Schwefelketten zu reagieren. Lösungen von S_7NH in Formamid färbten sich bereits bei Zimmertemperatur blau, wenn Piperidin oder Diäthylamin zugesetzt wurden. Verwendet man jedoch in Methanol gelöstes Natriummethylat als Base, so tritt violette Farbe auf. Lösungen von S_7NH in Anilin gaben trotz des basischen Charakters des Anilins erst bei Zugabe von Piperidin eine grünblaue Farbe. Acetonitril als Lösungsmittel färbte sich nach Zusatz von KOH blau.

Weitere Lösungsmittel, in denen der farbige Schwefel gebildet werden kann, werden von H. BITTERER angeführt.

2) Die Blaufärbung der KSCN-Schmelzen

Es ist zu erwähnen, daß A. DIETZEL¹⁾ Extinktionsmessungen an blauen schwefelhaltigen Borsäuresilikat-Gläsern vorgenommen hat. Dabei fand er das gleiche Maximum der Extinktion ($\bar{\nu} = 17$), das auch wir an unseren blauen Lösungen gefunden haben. A. DIETZEL weist auch auf die optische Übereinstimmung der blauen Farbe mit der Farbe des Ultramarins hin. Vermutlich ist für das Auftreten der blauen Farbe in der KSCN-Schmelze die gleiche Ursache verantwortlich wie in den genannten Stoffen.

Alle folgenden, qualitativen Versuche wurden in einem Porzellantiegel unter gereinigtem Stickstoff vorgenommen.

a) Thermische Dissoziation von KSCN

Man nimmt allgemein an (J. HOFFMANN²⁾), daß die blaue Farbe, die in der KSCN-Schmelze bei 400°C entsteht, auf eine Dissoziation des KSCN in KCN und Schwefel zurückzuführen ist:



Dieser Vorgang wird beim Abkühlen der Schmelze rückgängig gemacht wobei auch die Farbe wieder verschwindet. Ich fand, daß man die blaue Schmelze durch Einwerfen von KCN entfärben kann. Zu einer blauen Schmelze von ungefähr 10 g KSCN gab ich ein Körnchen KCN, worauf die Schmelze in wenigen Sekunden farblos wurde. Somit können es nur sehr geringe Mengen Schwefel sein, welche die blaue Farbe hervorrufen. Eine genauere Bestimmung des blauen Schwefels nach dieser Art wird in Abschnitt III beschrieben. Erhöht man die Temperatur einer mit KCN entfärbten Schmelze, so tritt die Farbe wieder auf.

1) A. DIETZEL, Glastechn.Ber. 16, 293 (1900).

2) J. HOFFMANN, Ch.Ind.Koll. 10, 277 (1912):

b) mit Schwefel

Über eine KSCN-Schmelze wurde Schwefeldampf geleitet und die Temperatur der Schmelze gleichzeitig erhöht. Schon bei etwa 270°C nahm die Schmelze hierbei eine blaue Farbe an, die mit steigender Temperatur an Intensität zunahm. Dasselbe wurde auch beobachtet, wenn sich geschmolzener Schwefel als Bodenkörper in der Schmelze befand. Auch hier kann man durch Zugabe von KCN die blaue Farbe zum Verschwinden bringen. Es gelang aber nicht, auf diese Art eine quantitative Bestimmung des in der KSCN-Schmelze gelösten blauen Schwefels durchzuführen, da sich aus dem Bodenkörper zu schnell Schwefel unter Schlierenbildung nachlöst.

c) mit Natriumthiosulfat

Wie in Glyzerin und Formamid, so ruft $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auch in der KSCN-Schmelze die blaue Farbe hervor. Ein Versuch, bei dem sich etwa 100 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in einer Schmelze von ungefähr 10 g KSCN befanden, zeigte, daß die blaue Farbe erst bei 300°C entwickelt wird. Nach den Beobachtungen, die bei den Versuchen mit Glyzerin und Formamid gemacht wurden, sollte man jedoch erwarten, daß die blaue Farbe bereits beim Schmelzen des Kaliumrhodanids (Fp. 173°C) erscheint. Tatsächlich tritt die blaue Farbe auch bereits bei 250°C auf, wenn man den Versuch unter Zutritt von Luftsauerstoff ausführt. Die Entwicklung der Färbung wird somit durch Einwirkung des Luftsauerstoffs deutlich beschleunigt. Im übrigen ist die Beständigkeit der blau gefärbten Substanz sowohl in reinem Stickstoff als auch bei Gegenwart von Sauerstoff sehr hoch; die Farbe hatte nach 5 Stunden an Intensität noch nicht sichtbar abgenommen. Auch hier ist es möglich, die Färbung durch Zugabe von Na_2SO_3 zum Verschwinden zu bringen.

d) mit Kaliummonosulfid

Kaliummonosulfid löst sich in der KSCN-Schmelze mit gelblich-roter Farbe. Steigert man die Temperatur auf 400°C , dann ist noch keine Farbänderung zu erkennen; erst

bei 450°C wird die Farbe grün. Da die reine KSCN-Schmelze schon 400°C blau wird, müßte man erwarten, daß die Mischfarbe von rot und blau ebenfalls bei 400°C erscheint. Die Verzögerung der Farbbildung läßt sich jedoch leicht erklären, wenn man annimmt, daß sich der vom KSCN abdissoziierte Schwefel an K_2S anlagert und von dem gebildeten K_2S_2 erst bei höherer Temperatur wieder abgegeben wird. Trifft diese Annahme zu, so müßte in der Schmelze KCN nachzuweisen sein.

Dazu wurde die wäßrige Lösung der erstarrten Schmelze mit CdCO_3 durchgeschüttelt und von CdS abfiltriert. Nach Zusatz von NaHCO_3 wurde die Lösung erhitzt und mit Benzidin-Kupferacetat-Papier geprüft. Das über die Lösung gehaltene Papier wurde sofort blau, was ein Beweis für das Vorhandensein von CN^- in der Lösung ist. Bei einem Parallelversuch wurden etwa 30 mg K_2S in ungefähr 10 g geschmolzenes KSCN eingetragen. Die Temperatur wurde jedoch nur auf 300°C gebracht und 3 Stunden gehalten. Auch hier konnte auf die gleiche Art wie oben CN^- nachgewiesen werden. Bei einem Blindversuch, wobei eine KSCN-Schmelze ohne Zusatz von K_2S 3 Stunden auf 300°C erhitzt wurde, fiel der Cyanid-Nachweis negativ aus. In einem weiteren Versuch wurde der KSCN-Schmelze K_2S_2 im gleichen Mengenverhältnis wie beim K_2S -Versuch zugegeben. Auch in dieser Schmelze konnte bei gleichen Versuchsbedingungen kein CN^- -Ion nachgewiesen werden. Diese Versuche beweisen, daß in der Schmelze bei 300°C K_2S_2 beständiger ist als KSCN und bestätigen somit, daß die oben angenommene Reaktion:



unter den vorliegenden Bedingungen von links nach rechts verläuft. Verständlicherweise spielt hierbei auch die K_2S -Konzentration eine Rolle, wie dies aus den in den folgenden Abschnitten angeführten Beobachtungen hervorgeht.

e) mit Kaliumdisulfid

In der K_2S_2 -KSCN-Schmelze mit dem Mengenverhältnis 20 mg K_2S_2 / 10 g KSCN stellte sich die grüne Farbe bereits bei $350^\circ C$ ein. Die Farbe ist beständig; nach einer Stunde konnte keine Abschwächung der Farbintensität festgestellt werden. Bei einem Schmelzgemisch von etwa 50 mg K_2S_2 auf 10 g KSCN konnte die grüne Farbe nicht beobachtet werden, selbst nicht bei der Temperatur von nahezu $450^\circ C$. Das Erscheinen der grünen Farbe hängt somit nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration des K_2S_2 eindeutig ab.

f) mit Kaliumtrisulfid und Kaliumtetrasulfid

Das Schmelzgemisch hatte bei jedem Versuch das Mischungsverhältnis von etwa 20 mg Kaliumpolysulfid zu 10 g KSCN. Es zeigte sich, daß die Schmelze mit K_2S_3 bei ungefähr $300^\circ C$ grüne Farbe annahm, während die Schmelze mit K_2S_4 bereits bei $250^\circ C$ grün wurde.

III. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHR- UNG DER EXTINKTIONSMESSUNGEN

1) Allgemeines

Die von einem Stoff durch Lichtabsorption im ultraroten Wellenbereich aufgenommene Energie regt die Moleküle des Stoffes nur zur Rotation und zu Schwingungen an. Wird Licht des sichtbaren Wellenbereichs absorbiert, so kommt es auch zu Übergängen zwischen einzelnen Elektronenzuständen. Als Maß der Lichtabsorption dient die Extinktion E .

$$E = \log \frac{I_0}{I_D} = \log \frac{I_0}{I_D}$$

Da die Extinktion für jede Wellenlänge verschieden ist, wird im Spektralphotometer das Licht einer Wolframlampe oder Wasserstofflampe mit einem Prisma zerlegt. Durch Drehen des Prismas kann man nun das mit einem Spalt ausgeblendete Licht eines beliebigen, schmalen Wellenlängenbereichs auf eine Photozelle richten. Die Küvetten, die den zu untersuchenden Stoff enthalten, können vor oder hinter dem Prisma in den Strahlengang gebracht werden. Da die Küvetten und das Lösungsmittel in der Regel eine meßbare Extinktion zeigen, muß für jeden Meßpunkt eine Vergleichsmessung vorgenommen werden. Die als Differenz erhaltenen Meßwerte werden zweckmäßig in ein Diagramm eingetragen, dessen Ordinate die Extinktion E im logarithmischen Maßstab wiedergibt, während die Abszisse die dazu gehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) anzeigt.

Gehorcht der absorbierende Stoff in Lösung dem Lambert - Beer'schen Gesetz, so besteht zwischen der Extinktion E , der Konzentration c ($\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und der Schichtdicke d (cm) die Beziehung:

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

wobei ϵ der molare dekadische Extinktionskoeffizient ($\text{l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) bedeutet. Die Extinktion E ist somit ein mittelbares Maß für die Menge eines gelösten Stoffes, wenn Schichtdicke und Volumen der Lösung konstant gehalten werden.

Sind in einer Lösung mehrere Komponenten, so kann deren Menge mit Hilfe der gemessenen Extinktionskurven berechnet werden, wenn die Extinktionskurven der einzelnen Komponenten bekannt und hinreichend voneinander verschieden sind. Zur Auswertung kann man sich häufig des graphischen Verfahrens bedienen.

2) Verfahren bei Lösungen

Messungen bei Zimmertemperatur mit Lösungen, welche der Luft ausgesetzt werden konnten, wurden mit einem Zeiss - Spektralphotometer in der normalen Aufstellung ausgeführt, bei der die Küvetten hinter dem Monochromator sitzen. Die Lösungen wurden jeweils kurz vor Beginn der Messungen auf die in Abschnitt II beschriebene Weise hergestellt und dann in 1 cm Δ Quarz-Küvetten eingefüllt. In der Regel wurden Messungen in verschiedenen Zeitabständen vorgenommen.

Da die Alkalisulfide sehr sauerstoffempfindlich sind, mußten die Messungen an Alkalisulfid- und polysulfidlösungen in gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden. Hierzu dienten eigens angefertigte Quarzküvetten, welche beheizt und auf einer Schiene parallel verschoben werden konnten (Abb. 1 a), die zwischen Lampengehäuse und Monochromator aufgestellt war. Die eine Küvette, welche die Alkalipolysulfidlösung aufnahm, war in steifes Asbestpapier eingehüllt und mit Schniewindt'scher Heizschnur bewickelt. Ein Ni/Cr-Ni -Thermoelement zwischen Asbestpapier und Küvette zeigte die Temperatur an. Die zweite Küvette wurde nicht beheizt, da zwischen der Extinktionskurve des DMSO bei Zimmertemperatur und der bei 150°C aufgenommenen Kurve kein Unterschied bestand. Die Schichtdicke der Lösung in den Küvetten betrug 5 mm. Da die Küvetten beweglich

sein mußten, wurde reiner Stickstoff mittels eines Gummischlauches zum Küvettenhals geführt. Ein Kapillaraufsatz (Abb. 1 b), der mit einem 7,5 mm-Schliff auf den Küettenhals aufgesetzt werden konnte, hatte am Schliffansatz eine Öffnung und ermöglichte so ein ständiges Spülen mit Stickstoff während der Messung. Zum Einfüllen des polysulfidhaltigen DMSO in die Küvette, das ebenfalls unter Stickstoff geschehen mußte, wurde der Kapillaraufsatz Abb. 1 c angewandt.

3) Verfahren bei Schmelzen

a) Experimentelle Anordnung

Da auch Kaliumpolysulfid haltige KSCN-Schmelzen gemessen werden sollten, und diese gewöhnliches Glas oder Quarzglas angreifen, wurde die von LUX und NIEDERMAIER¹⁾ entwickelte Methode der "hängenden Schmelzen" angewandt. Die Anordnung war folgende:

Ein Tiegel aus reinem Rhodium, der die Schmelze aufnimmt, hat am Boden ein offenes Ansatzrohr (Abb. 2 a) und sitzt auf einer mit drei feinen radialen Einschnitten versehenen Sinterkorund-Lochscheibe (Abb. 2 b), welche auf dem angeschliffenen Rand eines Glasrohres liegt. Zwischen der Sinterkorund-Lochscheibe und dem Glasrohr wurde als Dichtung ein dünnes Lochplättchen aus Gold eingelegt. Drei Spiralfedern, die am Glasrohr unten eingehängt werden und den Tiegel am oberen Rand mittels dreier hakenförmig umgebogener Goldblechstreifen fassen, pressen den Tiegel und die Lochscheibe fest auf das Glasrohr. Dieses geht im unteren Teil in einen Schliffkern über, der eine Glashülse trägt, sodaß die Schmelze nach außen völlig abgeschlossen ist. Für den Durchtritt des Lichtstrahls trägt die Hülse am oberen Ende eine kleine runde Öffnung, die mit einem lose sitzenden, planparallel geschliffenen Quarzplättchen abgedeckt ist. Das Glasrohr, auf dem der Tiegel sitzt, ist am unteren Ende ebenfalls mit einer Planparallel ge-

1) H. LUX und T. NIEDERMAIER, Z. anorg. allg. Chem. 285, 246 (1956)

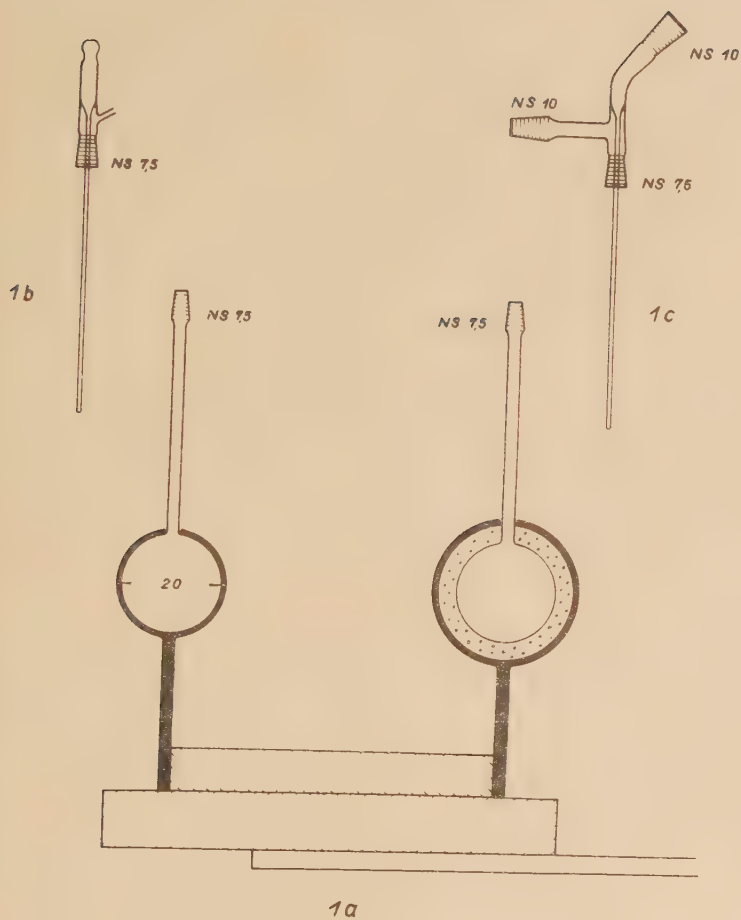


Abb. 1: Quarzküvetten mit Kapillaraufsätzen

schliffenen Quarzglasplatte verschlossen, die mit Federn an den angeschliffenen Rand des Glasrohres angepreßt wird. Die ganze Anordnung ist in Abb. 2 c dargestellt. Durch ein seitlich ange-setztes Rohr wird fortwährend reiner Stickstoff eingeleitet, der durch die feinen Rillen der Sinterkorundscheibe langsam nach oben entweichen kann. Somit entsteht in dem Glasrohr ein Überdruck, der die Schmelze in der Schwebe hält. Durch Feinregelung des Gasstromes kann man den unteren Meniskus der Schmelze plan einstellen, während die Oberfläche der Schmelze, bedingt durch den weiten Tiegeldurchmesser, ohne weiteres eben ist. Der Stickstoff wurde zur Entfernung des restlichen Sauerstoffs durch einen mit BTS-Katalysator gefüllten Turm geleitet und anschließend mit CaCl_2 und P_2O_5 getrocknet. Das Schema der gesamten Apparatur ist in Abb. 3 gezeigt. Die Beheizung der Schmelze erfolgt durch einen Glasrohrföfen, der über die Glashülse gestülpt wird. Im Ofen ist ein Thermoelement angebracht, an dem ein Temperaturregler angeschlossen ist. Um die Innentemperatur der Schmelze genauer zu ermitteln, wurde sie mit einem in die Schmelze eingeführten Thermoelement gegen die Ofentemperatur geeicht.

b) Optisches System

Bei Messungen mit Küvetten wird die Meßküvette und die Vergleichsküvette abwechselnd in den Strahlengang geschoben. Da die im Ofen hängende Schmelzen keiner Erschütterung ausgesetzt werden darf, wird hier der Lichtstrahl durch ein System von Hohlspiegel, Linsen, und Prismen umgelenkt, das in Abb. 4 schematisch dargestellt ist.

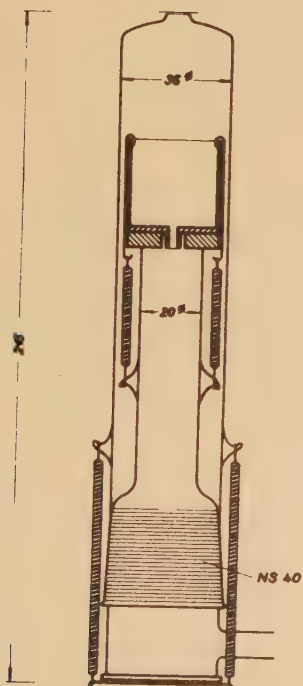
Ein ausgeblendeter polychromatischer Lichtstrahl einer Wolframlampe wird in einem Hohlspiegel fokussiert und in Prisma A nach unten in die Schmelze gelenkt. Durch geeignete Wahl der Brennweite des Hohlspiegels wird die Wolframwendel genau in dem Ansatzrohr des Tiegels abgebildet. Nach dem Austritt aus der Schmelze wird der nun divergierende Lichtstrahl in der Linse B gesammelt und durch das Prisma C in den Monochromator des Spektralphotometers gelenkt. Das Prisma A ist verschiebbar auf einer Gleitschiene angebracht; wird es aus dem Strahlengang



2a



2b



2c

Abb. 2: Meßtiegel, Sinterkorundlochscheibe
und Meßtiegelhalterung

geschoben, so trifft der Lichtstrahl auf das hinter Prisma A liegende Prisma D, von dem er nach unten gelenkt wird, wobei er eine Sammellinse passiert und schließlich auf das ebenfalls verschiebbare Prisma F gelangt. Prisma F richtet nun den Lichtstrahl auf den Eintrittsspalt des Monochromators. Wollte man diesen Vergleichsstrahl ebenfalls durch eine Schmelze treten lassen, so würde das eine zu komplizierte Apparatur verlangen. Um diese zu vermeiden, wurde gegen Luft gemessen und vor jeder Meßreihe eine Extinktionskurve der reinen KSCN-Schmelze aufgenommen, deren Meßwerte von den Extinktionswerten der anderen Meßreihen abgezogen wurden.

c) Durchführung der Versuche

Die Öffnung am Tiegelboden wurde zunächst mit einem Rhodiumstopfen verschlossen; dann füllte man jeweils 7 g KSCN ein, setzte den Glasrohrfen auf und heizte an. Ein stetiger Stickstoffstrom verhinderte, daß die Schmelze durch die von dem Stopfen nicht ganz dicht verschlossene Öffnung in das Ansatzrohr eindrang. Sobald die Schmelze die gewünschte Temperatur hatte, wurde der Stickstoffstrom soweit gedrosselt, daß die Schmelze das Ansatzrohr des Tiegels füllte und am Rohrende einen planen Meniskus bildete; dann konnte der Stopfen vorsichtig entfernt werden. Bei jeder Messung mußte der Meniskus durch Regelung des Stickstoffstromes erneut plan eingestellt werden. Da die Extinktion bei planer Lage des Meniskus den geringsten Wert hat, brauchte nur das Minimum der Extinktion abgelesen zu werden. Praktisch verfuhr man so, daß bei jeder Messung der Stickstoffstrom ein wenig verstärkt und dann wieder gedrosselt wurde, sodaß der Meniskus beim Übergang von der konvexen zur konkaven Form vorübergehend genau plan war.

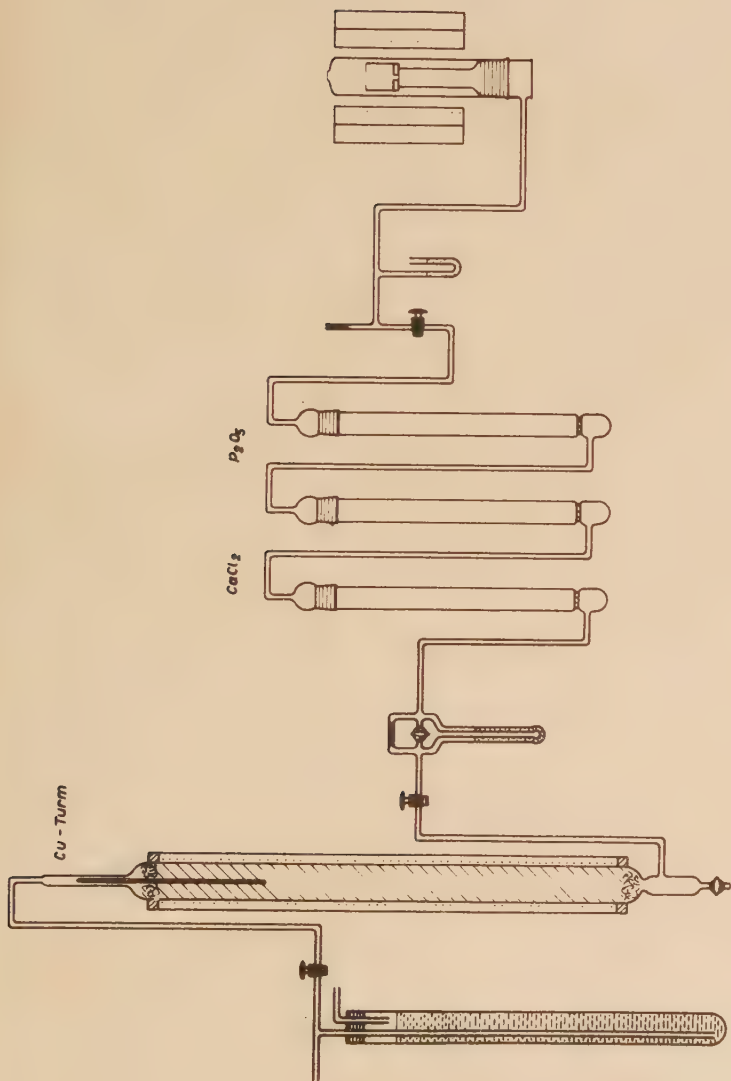


Abb. 3: Schema der Apparatur

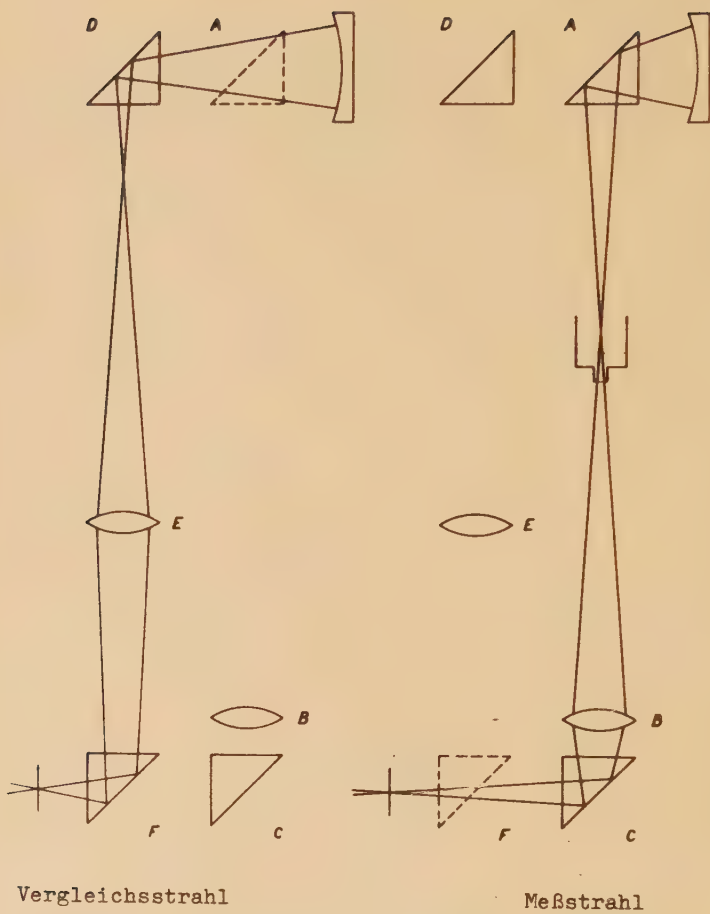


Abb. 4: Optisches System

IV. EXTINKTIONSMESSUNGEN AN BLAUEN SCHWEFELLÖSUNGEN

a) Heptaschwefellimid in Aceton

In Gegenwart von Luft verfolgte ich die Veränderung der Extinktion bei Zimmertemperatur mit der Zeit an drei Lösungen ($3,2 \cdot 10^{-3}$, $3,2 \cdot 10^{-4}$, $3,2 \cdot 10^{-5}$ molar), wobei eine S_7NH -Lösung von jeweils derselben Konzentration ohne KOH-Zusatz zum Vergleich diente. Von der vollständigen Wiedergabe der Extinktionswerte der $3,2 \cdot 10^{-5}$ m Lösung kann abgesehen werden, da hier nur das Maximum bei $\bar{\nu} = 17$ noch gut meßbar war. Für die konzentrierten $3,2 \cdot 10^{-3}$ m und $3,2 \cdot 10^{-4}$ m sind die gefundenen Differenzwerte in den Tabellen 2 und 3 sowie in den Abb. 5 und 6 wiedergegeben.

Wie besonders aus Abb. 5 deutlich zu erkennen ist, treten 3 isosbestische Punkte auf, wenn man die sofort aufgenommene Kurve außer Betracht läßt; an der langsam ablaufenden Reaktion sind daher nur zwei Komponenten beteiligt, jedoch können weitere Komponenten in zeitlich unveränderter Konzentration zugegen sein. Besonders auffallend ist das intensive Maximum bei $\bar{\nu} = 17$, das die Lösung blau erscheinen läßt; die zu diesem Maximum gehörige Komponente sei S_x genannt. Zwei weitere Maxima treten auf bei $\bar{\nu} = 24$ und 29 ; die entsprechenden Komponenten, seien S_z und S_y .

Abb. 5 und 6 zeigen im wesentlichen dasselbe Bild; auch die zeitliche Änderung ist dieselbe. S_x erreicht im Laufe der ersten Stunde seine größte Konzentration und sinkt dann langsam ab. Eine analoge, allerdings nur geringe zeitliche Änderung ist nur bei $\bar{\nu} = 26$ festzustellen. Das Maximum bei $\bar{\nu} = 24$ (S_z) ist dagegen nahezu konstant. Eindeutig ist wieder der Gang bei $\bar{\nu} = 29$ (S_y). Die Menge von S_y wächst offensichtlich auf Kosten des blauen Schwefels S_x . Da S_7NH ein steiles Maximum bei $\bar{\nu} = 30$ zeigt, ist die Zunahme von S_y in Wirklichkeit noch stärker. Es ist möglich, daß es sich bei S_y um gewöhnlichen Schwefel S_8 handelt

Tabelle 2

Extinktion von S_7NH -Lösung in Aceton nach Zusatz
von KOH in Abhängigkeit von der Zeit
($c = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mol S_7NH/l ; $t = 20^\circ C$)

$\bar{v}$	Zeit in Stunden					
	0	1	3	5	7	9
$15 \cdot 10^3$	-----	1,580	0,720	0,393	0,212	0,115
16	-----	>3,000	>3,000	2,450	1,320	0,715
17	-----	»3,000	»3,000	>3,000	2,400	1,310
18	-----	>3,000	>3,000	2,950	1,610	0,880
19	>3,000	3,000	2,350	1,240	0,645	0,352
20	-----	1,245	0,800	0,445	0,246	0,146
21	0,560	0,455	0,347	0,230	0,157	0,122
22	0,285	0,263	0,275	0,236	0,200	0,188
23	0,355	0,366	0,440	0,415	0,350	0,375
24	0,540	0,575	0,680	0,650	0,600	0,570
25	0,675	0,690	0,740	0,685	0,635	0,635
26	1,017	0,990	0,880	0,750	0,710	0,780
27	1,310	1,273	1,158	1,026	1,068	1,260
28	1,455	1,385	1,440	1,456	1,650	2,000
29	1,315	1,335	1,445	1,725	2,080	2,556
30	1,065	1,183	1,460	1,670	1,900	2,070

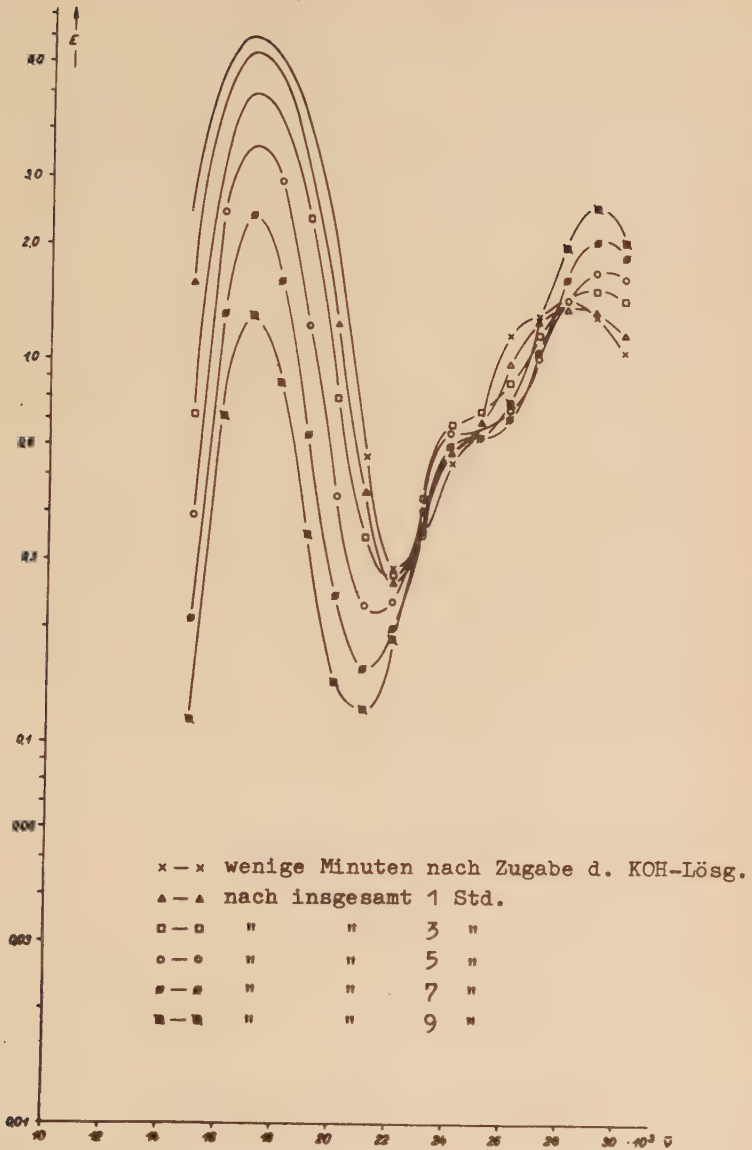


Abb. 5: Extinktion von S_{7NH} -Lösung in Aceton nach Zusatz von KOH in Abhängigkeit von der Zeit ($c = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mol S_{7NH}/l ; $t = 20^\circ C$)

Tabelle 3

Extinktion von S_7NH -Lösung in Aceton nach Zusatz
von KOH in Abhängigkeit von der Zeit
($c = 3,2 \cdot 10^{-4}$ mol S_7NH/l ; $t = 20^\circ C$)

$\bar{v}$	Zeit in Stunden					
	0	1	3	5	7	9
15 · 10 ³	0,113	0,096	0,017	0,015	0,020	0,013
16	0,850	0,710	0,425	0,257	0,147	0,087
17	1,700	1,400	0,840	0,510	0,294	0,171
18	1,183	0,980	0,580	0,357	0,206	0,119
19	0,460	0,379	0,230	0,142	0,083	0,050
20	0,150	0,123	0,076	0,049	0,032	0,022
21	0,063	0,050	0,034	0,026	0,020	0,017
22	0,037	0,030	0,025	0,025	0,025	0,027
23	0,044	0,034	0,034	0,036	0,039	0,040
24	0,065	0,050	0,052	0,054	0,056	0,055
25	0,076	0,060	0,057	0,058	0,059	0,058
26	0,103	0,085	0,070	0,064	0,063	0,062
27	0,133	0,118	0,102	0,094	0,095	0,096
28	0,186	0,185	0,183	0,187	0,198	0,207
29	0,167	0,169	0,180	0,193	0,213	0,232
30	0,106	0,110	0,125	0,143	0,169	0,195

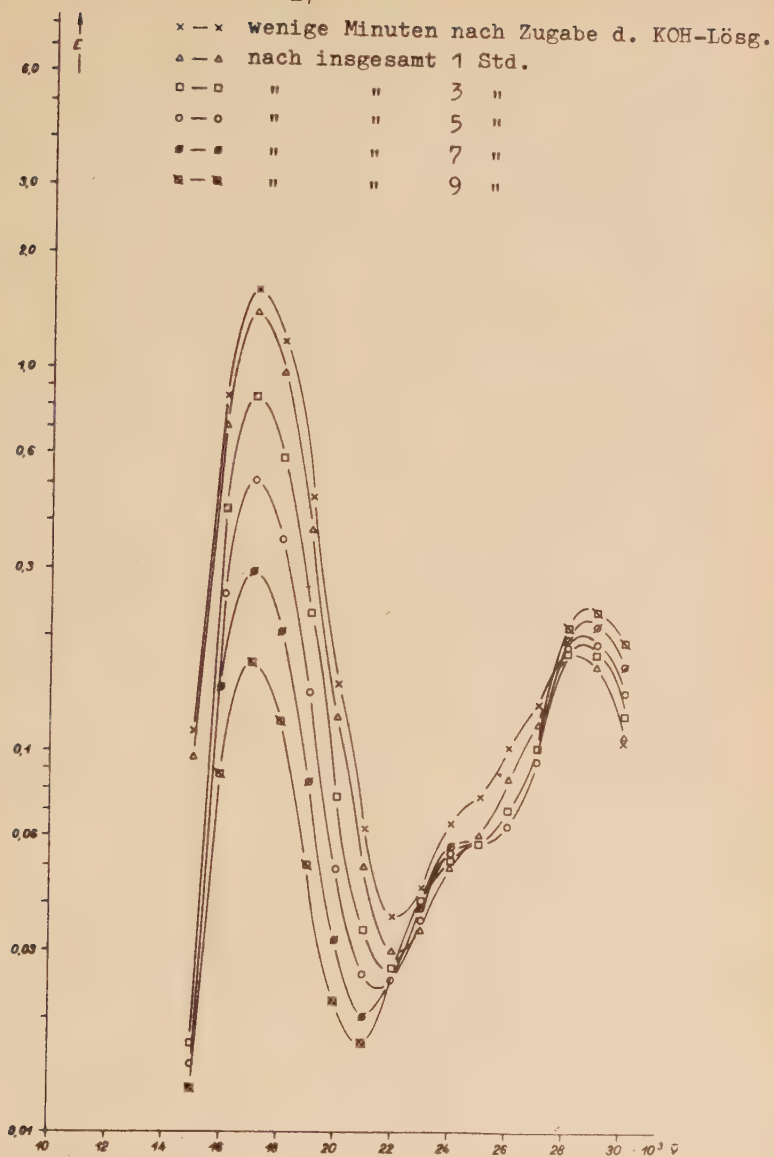


Abb. 6: Extinktion von S_7NH -Lösung in Aceton nach Zusatz von KOH in Abhängigkeit von der Zeit ($c = 3,2 \cdot 10^{-4}$ mol S_7NH/l ; $t = 20^\circ C$)

b) Heptaschwefelimid in Methanol

In 10 ml einer Lösung von 11,8 mg S_7NH in 100 ml Methanol ($4,9 \cdot 10^{-4}$ m) wurde durch Zugabe eines Tropfens konz. KOH die Farbe erzeugt. Auch hier erfolgten die Messungen in gewissen Zeitabständen in Gegenwart von Luft. Als Vergleich diente wiederum eine Lösung von S_7NH derselben Konzentration ohne KOH-Zusatz. Die Extinktionswerte sind in Tabelle 4, und die entsprechenden Kurven in Abb. 7 angegeben.

Wie in den acetonischen Lösungen treten auch hier zwei gro-
se Maxima S_x und S_y auf. Die violette Farbe der Lösung deutet schon an, daß das Maximum von S_x um eine Wellenzahl nach dem kurzwelligen Bereich verschoben ist. Es steigt noch innerhalb der ersten Stunde an und geht dann verhältnismäßig schnell wider zurück. Auffallend ist besonders ein Maximum an der rechten Seite des großen Maximums bei $\lambda = 22$, das in allen alkoholischen Lösungen aufzutreten scheint; es verschwindet jedoch schon nach der ersten Stunde fast ganz. S_y verhält sich wie in der acetonischen Lösung, jedoch zeigt sich hier eine geringe Zunahme erst nach der dritten Stunde. Das S_z entsprechende Maximum ist lediglich nach der fünften Stunde schwach angedeutet und anscheinend etwas nach rechts verschoben.

c) Heptaschwefelimid in Dimethylsulfoxid

Die Messungen wurden an drei Lösungen verschiedener Konzentration, nämlich $3,2 \cdot 10^{-5}$ m, $3,2 \cdot 10^{-4}$ m und $3,2 \cdot 10^{-3}$ m, in bestimmten Zeitabständen in Gegenwart von Luft durchgeführt. Da S_7NH -Lösungen in DMSO bereits ohne Zusatz von KOH rasch reagieren, konnten die Vergleichsmessungen nur an reinem DMSO vorgenommen werden, so daß die hier angegebenen Meßwerte und Kurven auch die Extinktionswerte des S_7NH enthalten. Die Meßwerte der $3,2 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung sind in Tabelle 5 (S. 32) enthalten, während die dazugehörenden Extinktionskurven in Abb. 8 (S. 33) gezeigt werden. Tabelle 6 (S. 34) und Abb. 9 (S. 35) enthalten die Meßwerte und Kurven der $3,2 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung.

Wie aus den Abb. 8 und 9 hervorgeht, unterscheiden sich die verdünnte und die konzentrierte Lösung nicht wesentlich. Das Absorptionsmaximum, das die blaue Farbe hervorruft, liegt wie in Aceton bei $\bar{\nu} = 17$; es wird bei der $3,2 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung in etwa 80 Stunden, bei der $3,2 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung bereits nach 3 Stunden erreicht. In Abb. 8 zeigen zwei isobestische Punkte bei $\bar{\nu} = 21,5$ und $25,5$, daß bis zur Ausbildung der maximalen Färbung nur zwei Komponenten im Gleichgewicht zugegen sind, die absorbieren; außerdem ist noch unzersetztes S_7NH in annähernd unveränderter Konzentration vorhanden. Da S_7NH jedoch nur bei $\bar{\nu} = 28$ stark absorbiert, macht sich seine Gegenwart nur bei der verdünnteren Lösung dadurch bemerkbar, daß hier keine isobestischen Punkte auftreten. Bei $\bar{\nu} = 30$ steigt die Extinktion mit der Zeit an, obwohl S_7NH zweifellos verbraucht wird; es entsteht also auch die Komponente S_y . Im Gegensatz zu den acetonischen und besonders den methanolischen Lösungen tritt hier die Komponente S_z bei $\bar{\nu} = 24$ besonders stark auf. Die $3,2 \cdot 10^{-4}$ molare und die $3,2 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung verhalten sich jedoch völlig verschieden. Während S_z bei der verdünnten Lösung eine Zunahme und Wiederabnahme zeigt wie S_x , tritt S_z in der konzentrierten $3,2 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung nur anfänglich in größerer Menge auf und fällt dann viel stärker ab als S_x . S_z ist nach 181 Stunden völlig verschwunden, während S_x noch in hoher Konzentration zugegen ist. Die unbekannte Komponente S_z ist demnach keinesfalls identisch mit S_x , sondern scheint nur eine ähnliche Charakteristik aufzuweisen.

Tabelle 4

Extinktion von S_7NH -Lösung in Methanol
nach Zusatz von KOH in Abhängigkeit von der Zeit
($c = 4,9 \cdot 10^{-4}$ mol S_7NH/l ; $t = 20^\circ C$)

$\bar{v}$	Zeit in Stunden			
	0	1	4	6
15 · 10 ³	0,012	0,024	0,009	0,015
16	0,126	0,223	0,079	0,119
17	0,465	0,760	0,267	0,147
18	0,610	0,950	0,328	0,094
19	0,396	0,600	0,207	0,045
20	0,180	0,265	0,094	0,035
21	0,116	0,154	0,060	0,052
22	0,120	0,147	0,068	0,075
23	0,095	0,117	0,077	0,103
24	0,076	0,091	0,093	0,129
25	0,087	0,103	0,120	0,147
26	0,126	0,139	0,145	0,162
27	0,180	0,185	0,166	0,187
28	0,222	0,218	0,190	0,217
29	0,238	0,227	0,209	0,220
30	0,235	0,220	0,210	0,201

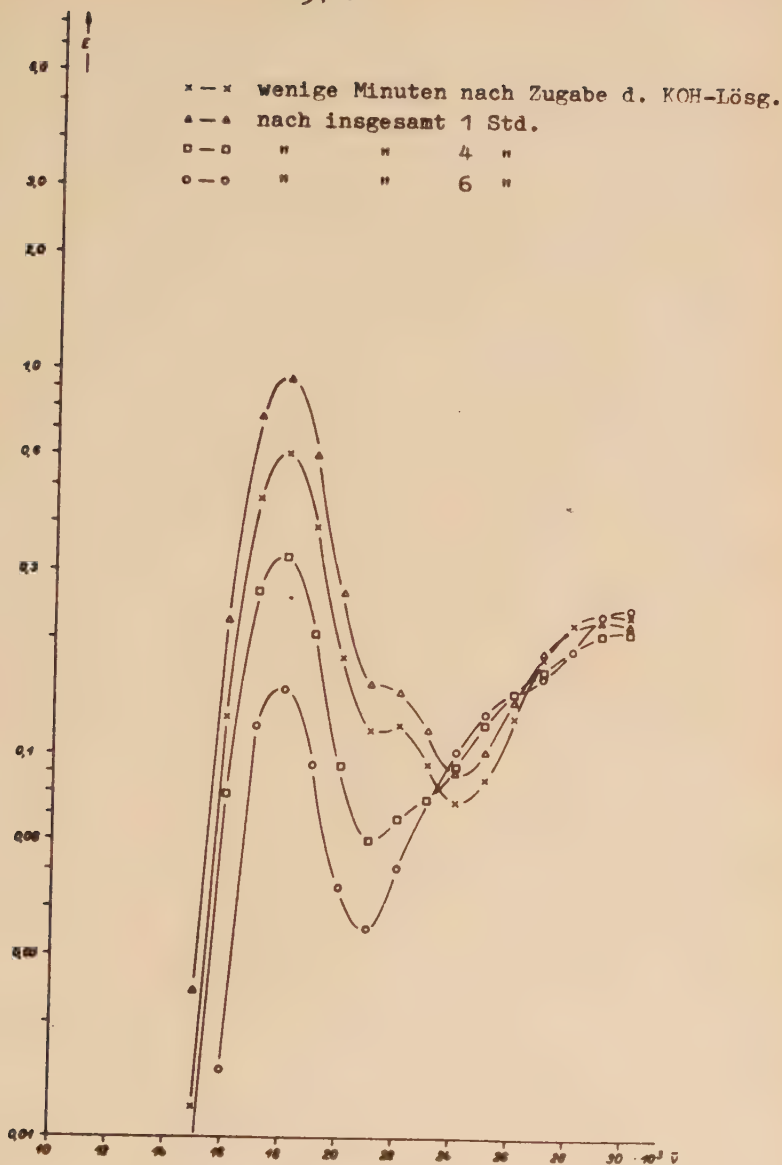


Abb. 7: Extinktion von S_7NH -Lösung in Methanol nach Zusatz von KOH in Abhängigkeit von der Zeit ($c = 4,9 \cdot 10^{-4}$ mol S_7NH/l ; $t = 20^\circ C$)

Tabelle 5

Extinktion von S_7NH -Lösung in Dimethylsulfoxid
in Abhängigkeit von der Zeit
($c = 3,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $t = 20^\circ C$)

$\bar{v}$	Zeit in Stunden		
	0	3	5
$15 \cdot 10^3$	0,048	0,056	0,051
16	0,300	0,347	0,323
17	0,482	0,562	0,520
18	0,294	0,346	0,316
19	0,108	0,127	0,117
20	0,039	0,047	0,043
21	0,022	0,029	0,026
22	0,021	0,035	0,032
23	0,030	0,066	0,058
24	0,035	0,077	0,070
25	0,031	0,060	0,055
26	0,039	0,056	0,051
27	0,050	0,064	0,060
28	0,061	0,074	0,073
29	0,093	0,107	0,108
30	0,167	0,182	0,185

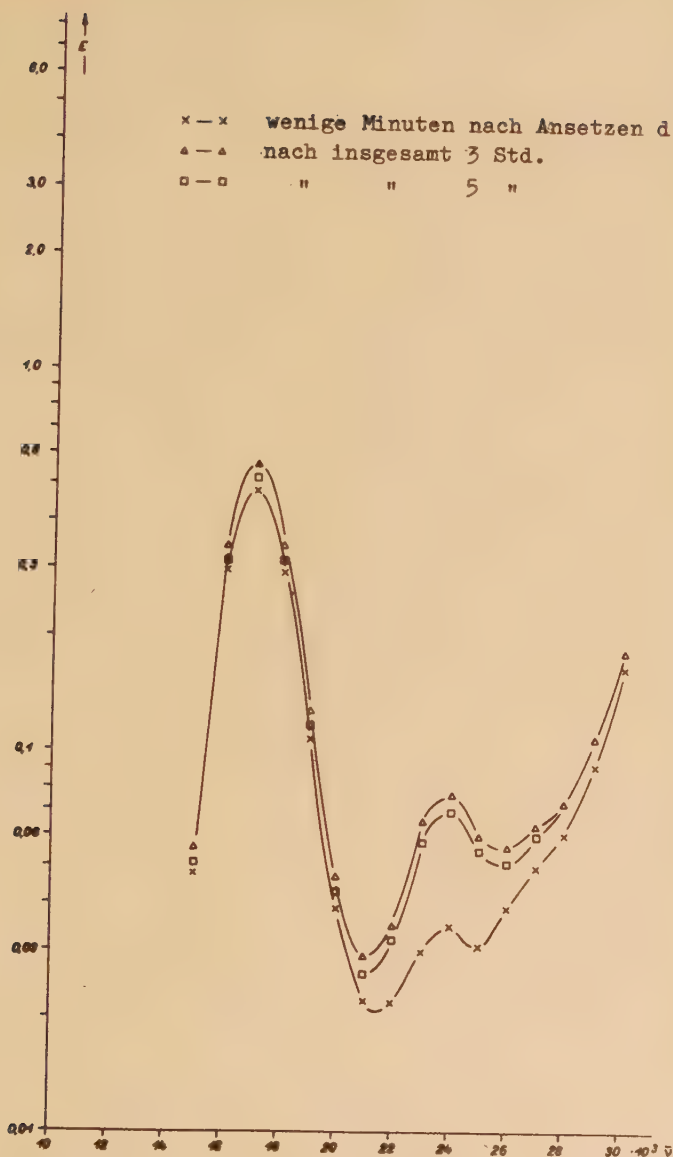


Abb. 8: Extinktion von S_7NH -Lösung in Dimethylsulfoxid
 in Abhängigkeit von der Zeit
 ($c = 3,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $t = 20^\circ C$)

Tabelle 6

Extinktion von S_7NH -Lösung in Dimethylsulfoxid
in Abhängigkeit von der Zeit
($c = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $t = 20^\circ C$)

$\bar{v}$	Zeit in Stunden				
	0	23	46	78	181
$15 \cdot 10^3$	0,150	0,250	0,357	0,440	0,236
16	0,940	1,550	2,100	2,420	1,445
17	1,530	2,500	3,000	3,000	2,300
18	0,940	1,560	2,120	2,520	1,415
19	0,352	0,580	0,785	0,950	0,520
20	0,136	0,206	0,271	0,322	0,180
21	0,095	0,117	0,143	0,159	0,089
22	0,172	0,148	0,150	0,133	0,063
23	0,398	0,295	0,265	0,196	0,067
24	0,480	0,357	0,321	0,238	0,087
25	0,352	0,281	0,281	0,247	0,127
26	0,233	0,271	0,326	0,356	0,238
27	0,235	0,358	0,463	0,535	0,426
28	0,366	0,585	0,760	0,890	0,820
29	0,735	1,107	1,460	1,665	1,710
30	1,470	1,990	2,350	2,550	2,520

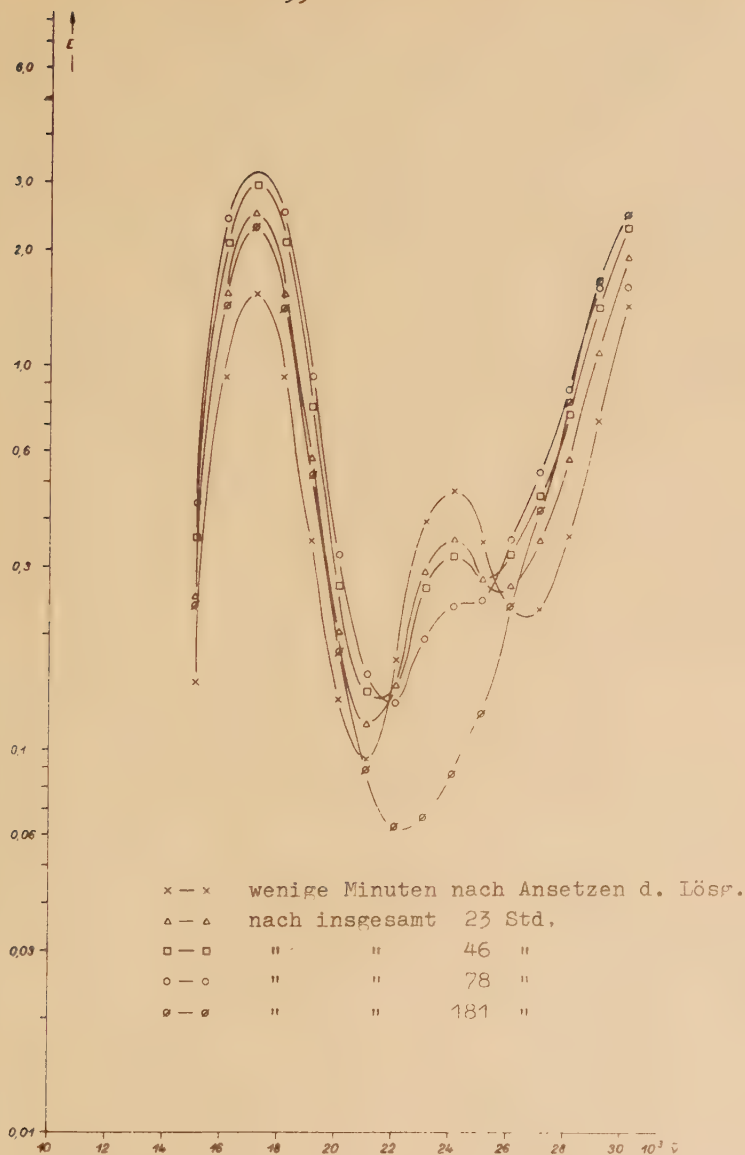


Abb. 9: Extinktion von S_7NH -Lösung in Dimethylsulfoxid
 in Abhängigkeit von der Zeit
 ($c = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $t = 20^\circ C$)

d) Kaliumpolysulfide in Dimethylsulfoxid

α) Kaliumdisulfid in Dimethylsulfoxid

Wie bereits erwähnt worden ist, mußten die Extinktionsmessungen bei diesen Lösungen in reinem Stickstoff ausgeführt werden. Bei den oben beschriebenen Vorversuchen war schon erkannt worden, daß die Bildung der blauen Farbe in kaliumpolysulfidhaltigem DMSO sowohl von der Temperatur als auch von der Konzentration des Kaliumpolysulfids abhängt. Zur Verdeutlichung dieser Beobachtungen wurden zunächst drei K_2S_2 -Lösungen verschiedener Konzentration bei 20° und bei $100^\circ C$ gemessen. Die Konzentrationen der drei Lösungen waren folgende: Eine Lösung enthielt 13,6 mg K_2S_2 in 49 ml, die zweite 27,7 mg in 40 ml und die dritte Lösung war gesättigt, sie enthielt nahezu 82 mg in 49 ml; die drei Lösungen waren somit $1,9 \cdot 10^{-4}$, $4,8 \cdot 10^{-3}$ und $11,7 \cdot 10^{-3}$ molär. Als Vergleichslösung diente reines DMSO. Wegen der großen Zahl der Meßwerte muß auf deren Wiedergabe in Tabellen verzichtet werden. Die Abb. 10 und 11 zeigen die Messungen bei 20° und bei $100^\circ C$.

Mit steigender Temperatur veränderten sich die Extinktionswerte der Lösungen sehr schnell und nahmen innerhalb weniger Minuten einen konstanten Wert an. Bedeutend langsamer stellten sich die Gleichgewichte in den Lösungen nach dem Abkühlen wieder ein. Zwar näherten sich die Extinktionswerte in der ersten Stunde sehr rasch den ursprünglichen, waren jedoch nach drei Stunden noch nicht ganz konstant. Da die Polysulfide in jedem Fall in der Hitze in DMSO gelöst werden mußten, entsprechen auch die Meßwerte, welche für Zimmertemperatur angegeben sind, nicht ganz den bei dieser Temperatur herrschenden Gleichgewichten; die Wartezeit nach dem Abkühlen betrug in der Regel 3 - 6 Stunden. Das gleiche gilt auch für die unter β) angeführten Meßwerte.

Einen überraschend einfachen Verlauf zeigt die Kurve der gesättigten K_2S_2 -Lösung bei Zimmertemperatur; hier ist von dem steilen Absorptionsmaximum S_x bei $\bar{\nu} = 16$ nichts zu sehen. Die gesättigte Lösung von K_2S_2 in DMSO ist also bei $20^\circ C$ stabil, und die gemessene Kurve dürfte im wesentlichen die von K_2S_2 sei

Bereits beim Verdünnen auf etwa das Dreifache zeigt sich, allerdings nur schwach ausgeprägt, das bekannte Maximum von S_x bei $\bar{V} = 16$, ferner ein sehr schwaches Maximum bei $\bar{V} = 19$ und ein sehr deutliches bei $\bar{V} = 24$, das somit der Komponente S_z entspricht, die hier unter Ausschluß von Luftsauerstoff in Abwesenheit von stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen Verbindungen (ausgenommen DMSO) in gleicher Weise auftritt wie bei den aus S_7NH bereiteten Lösungen. S_z enthält somit weder Sauerstoff noch Stickstoff und scheint neben S_x eine weitere Modifikation des Schwefels darzustellen.

Bei 100°C liegen die Verhältnisse ähnlich: Bei der gesättigten Lösung ist neben dem glatten Anstieg der K_2S_2 -Farbkurve bereits das Maximum S_x sehr gut ausgebildet. Bei der $4,8 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung treten dazu die Maxima bei $\bar{V} = 19$ und $\bar{V} = 24$, während bei der stärker verdünnten $1,9 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung das schwach angedeutete Maximum bei $\bar{V} = 19$ ebenso wie bei 20°C nicht mehr zu erkennen ist. Im ganzen ist bei 100°C die Komponente S_x wesentlich in den Vordergrund getreten, während S_z nahezu unverändert ist.

β) Kaliumtrisulfid und -tetrasulfid in Dimethylsulfoxid

Zu den beiden unter α) genannten Lösungen mit den Konzentrationen $1,9 \cdot 10^{-3}$ m und $4,8 \cdot 10^{-3}$ m wurde je ein Grammatom Schwefel je Mol K_2S_2 zugesetzt, so daß die Molarität der entstehenden K_2S_3 -Lösungen dieselbe blieb. Die Messung erfolgte zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 100°C und wiederum nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur. Nach Zusatz eines weiteren Grammatoms Schwefel wurden die Messungen mit den K_2S_4 -Lösungen in derselben Weise wiederholt. Sämtliche erhaltenen Werte sind, wiederum unter Verzicht auf tabellarische Wiedergabe, in den Kurven der Abb. 12, 13, 14 und 15 (S. 41 - S. 44) dargestellt. Zum besseren Vergleich sind die mit K_2S_2 erhaltenen Kurven nochmals mit angeführt.

Die Abbildungen 12 und 13 zeigen die Verhältnisse bei 20°C für $4,8 \cdot 10^{-3}$ und $1,9 \cdot 10^{-3}$ molare Lösungen. Die auftretenden

den Maxima sind die gleichen wie bisher, nämlich S_x bei $\bar{v} = 16$ und S_z bei $\bar{v} = 24$. Der steile Anstieg bei $\bar{v} = 26$ zeigt, daß die Extinktion beim Übergang von K_2S_2 nach K_2S_3 und K_2S_4 stark zunimmt. Die gebildeten Mengen S_x und S_z nehmen ebenfalls beide mit dem Schwefelungsgrad des Polysulfids zu; in der $4,8 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung liegt das Extinktionsmaximum von S_x nur wenig höher als das von S_z , während in der verdünnteren, $1,9 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung die Extinktion von S_x weit überwiegt. Unabhängig vom Schwefelungsgrad des Polysulfids nimmt also die Menge von S_x mit steigender Verdünnung zu, jene von S_z jedoch ab.

Die Abbildungen 14 und 15 enthalten zunächst die Werte bei $100^\circ C$ für die gleichen Konzentrationen von K_2S_2 , K_2S_3 und K_2S_4 , wobei die gestrichelten Linien die beim Abkühlen auf $20^\circ C$ nach einer Stunde aufgenommenen Kurven darstellen.

In der $4,8 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung von K_2S_2 bei $100^\circ C$ ist die Extinktion von S_x kaum höher als die von S_z ; nach dem Abkühlen auf $20^\circ C$ zeigt S_x nur noch etwa ein Drittel der Extinktion von S_z . Qualitativ das gleiche Verhalten ist auch bei der verdünnteren $1,9 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung zu erkennen. Bei den K_2S_3 -Lösungen tritt S_x mehr in den Vordergrund; beim Abkühlen nimmt auch hier S_x ab, S_z jedoch zu. Noch deutlicher zeigt sich das gleiche Verhalten bei K_2S_4 ; hier ist die Zunahme von S_z beim Abkühlen am größten. Die nächstliegende Deutung ist hier wohl die, daß S_x bei der Abkühlung wenigstens zum Teil in S_z übergeht, soweit es nicht direkt Polysulfid bildet. Die zunächst unmittelbar bei $20^\circ C$ aufgenommenen Kurven unterscheiden sich nicht sehr, aber immerhin deutlich von den nach dem Abkühlen auf $20^\circ C$ erhaltenen. Besonders auffallend ist der Unterschied bei K_2S_4 , wo die nach dem Abkühlen erhaltene Kurve deutlich weniger S_x und dafür mehr S_z anzeigt als die zuerst bei $20^\circ C$ aufgenommene.



Abb. 10: Extinktion von Kaliumdisulfidlösungen verschiedener Konzentration in Dimethylsulfoxid bei 20°C

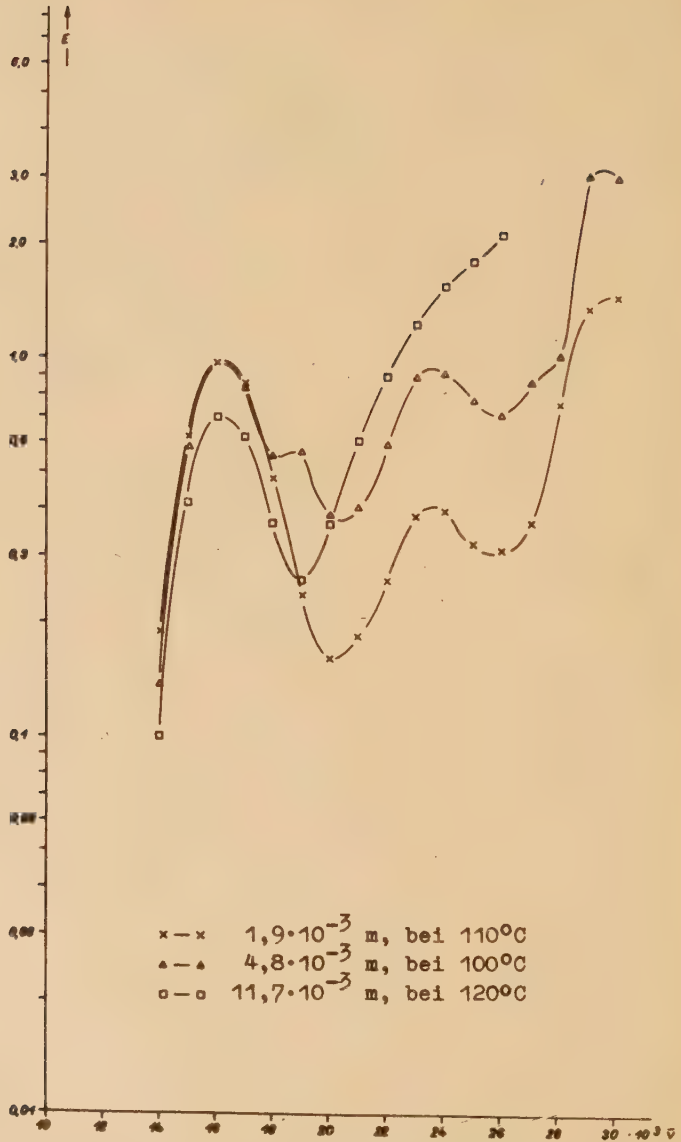


Abb. 11: Extinktion von Kaliumdisulfidlösungen verschiedener Konzentration bei etwa 100°C in Dimethylsulfoxid

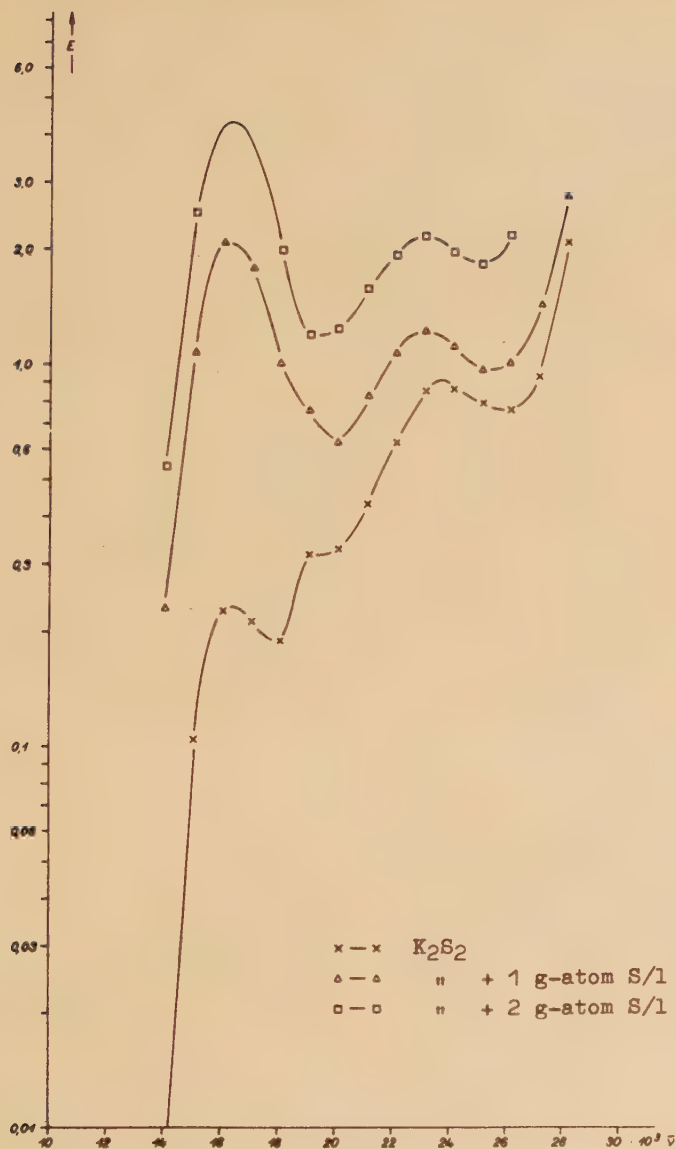


Abb. 12: Extinktion von Kaliumpolysulfidlösungen ($4,8 \cdot 10^{-3} m$) in Dimethylsulfoxid bei $20^\circ C$

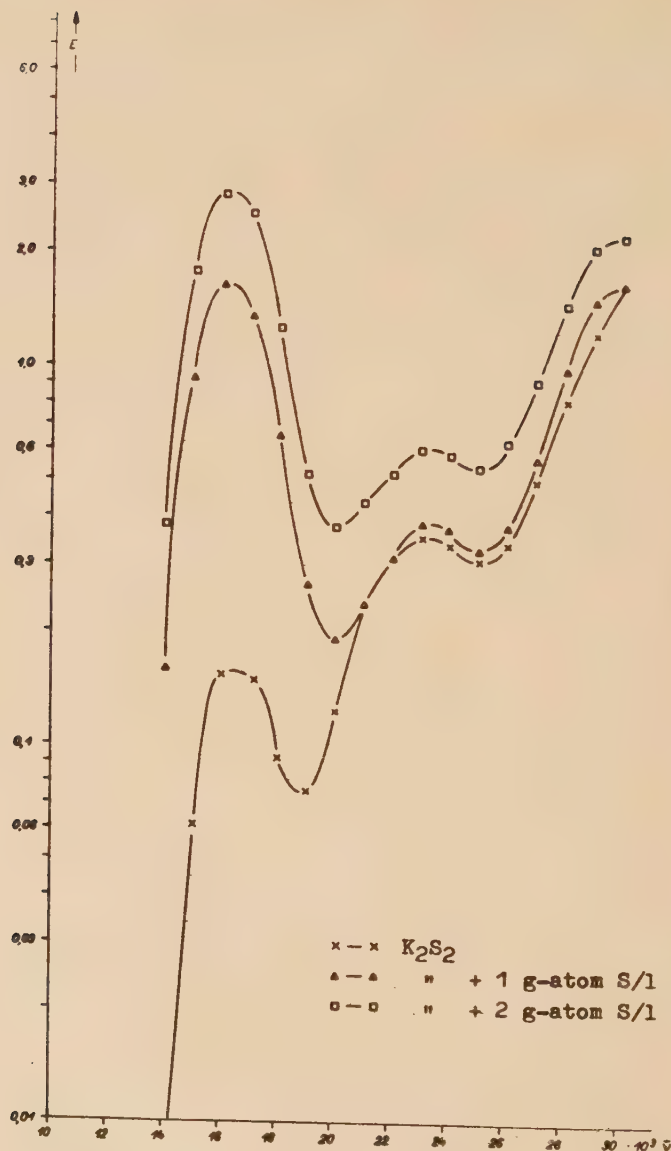


Abb. 13: Extinktion von Kaliumpolysulfidlösungen ($1,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) in Dimethylsulfoxid bei 20°C

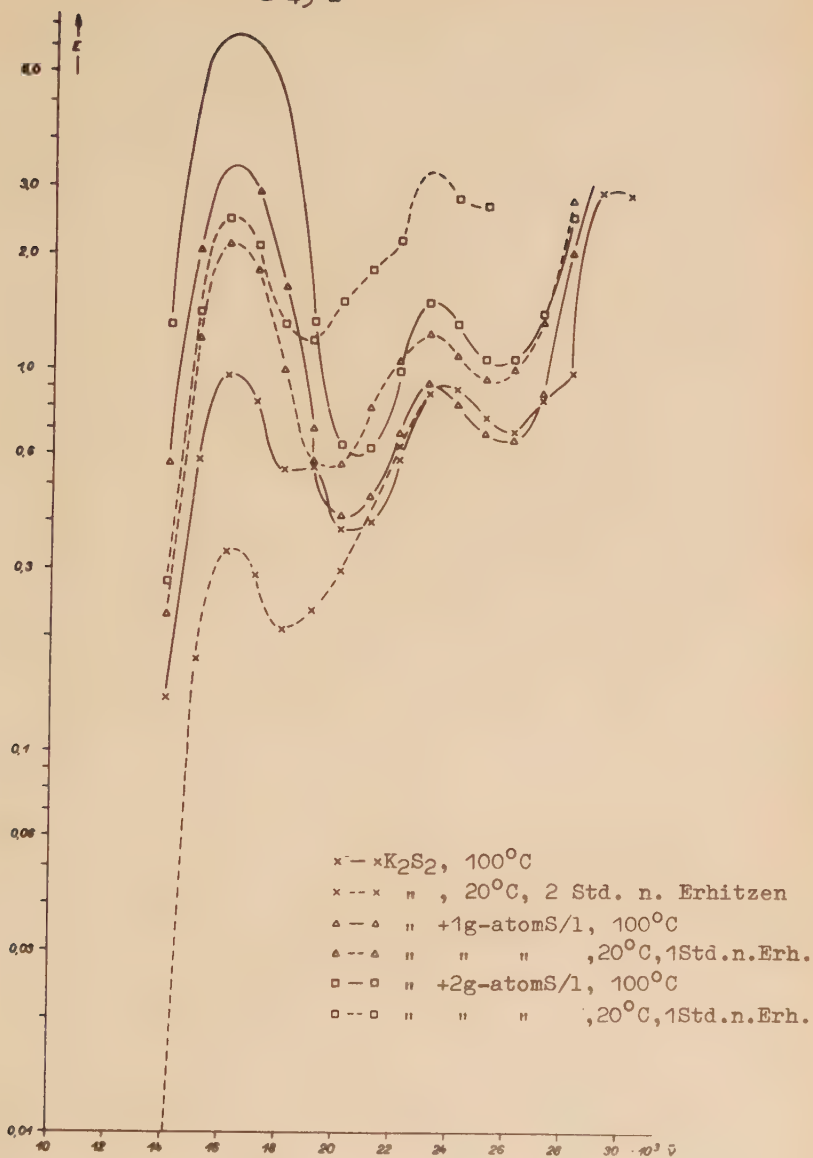


Abb. 14: Extinktion von Kaliumpolysulfidlösungen ($4,8 \cdot 10^{-3}$) in Dimethylsulfoxid bei verschiedenen Temperaturen

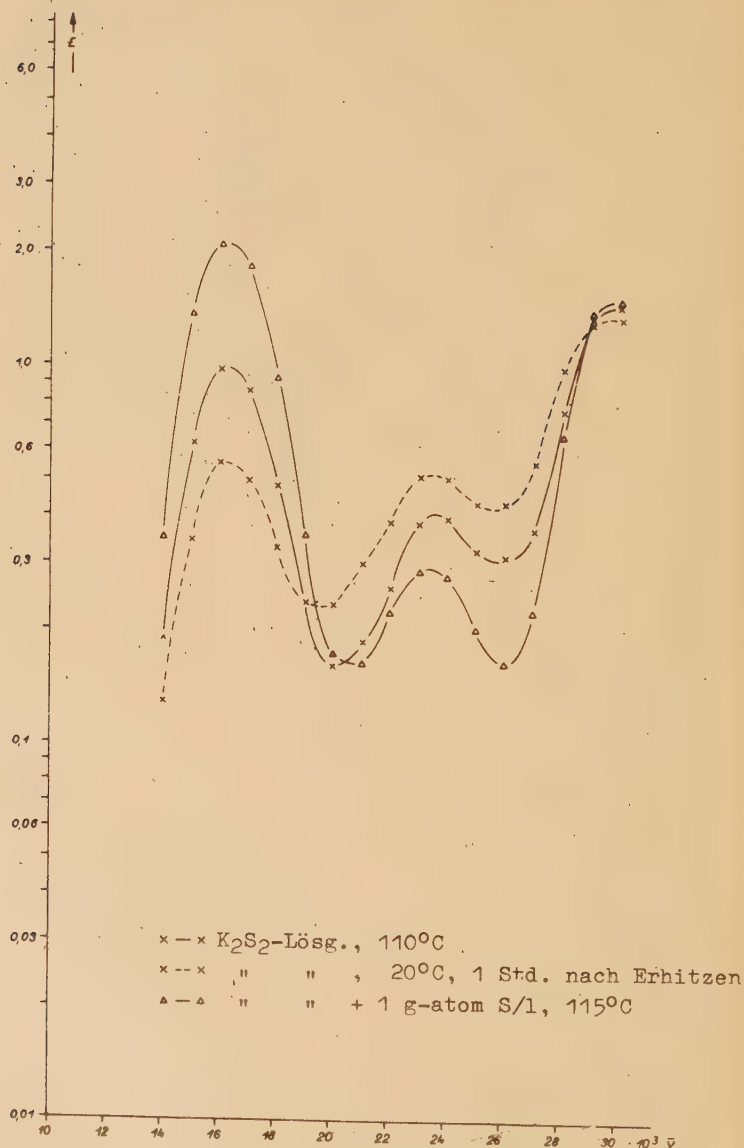


Abb. 15: Extinktion von Kaliumpolysulfidlösungen ($1,9 \cdot 10^{-3} m$) in Dimethylsulfoxid bei verschiedenen Temperaturen

e) Kaliumrhodanid-Schmelzen

α) Thermisches Gleichgewicht

Auf die in Abschnitt III.3) beschriebene Weise wurden Extinktionsmessungen an reinen KSCN-Schmelzen unter Ausschluß von Sauerstoff bei den Temperaturen 276° , 347° , 390° und 428°C vorgenommen. Die Messungen erfolgten in einem zeitlichen Intervall von einer Stunde nach Einstellung konstanter Extinktionswerte, die alle in Tabelle 7 angeführt sind. Da bei 276°C noch keine Andeutung eines Maximums bei $\bar{V} = 17$ zu sehen ist, darf angenommen werden, daß bei dieser Temperatur noch keinerlei Zersetzung eintritt. Die entsprechende Kurve kann mit einem geringen Fehler auch als Farbkurve des reinen Lösungsmittels bei höherer Temperatur gelten. Die bei 276°C gefundenen Extinktionswerte wurden daher durchgehend von den übrigen Messungen abgezogen. In Abb. 16 (S. 47) sind die Differenzwerte der Extinktion für 347° , 390° , 430°C dargestellt; diese Extinktionskurven rühren somit allein von den Zersetzungsprodukten der KSCN-Schmelze her.

Bei allen drei Kurven erkennt man sofort das Maximum von S_x bei $\bar{V} = 16,5$; es ändert somit seine Lage mit der Temperatur kaum, erscheint aber wesentlich breiter als bei Zimmertemperatur. Ein Maximum bei $\bar{V} = 24$ (S_z) scheint hier nicht aufzutreten. Der steiler werdende Anstieg bei $\bar{V} = 22$ kann von S_8 , S oder S_x^{2-} herrühren. Es ist bemerkenswert, daß das Verhältnis der Extinktion von S_x zu jener der zweiten Komponente bei allen drei Temperaturen annähernd dasselbe ist. Die absoluten Mengen von S_x verhalten sich bei den Temperaturen 347° , 390° und 428°C wie die Absolutwerte der Extinktionen, nämlich $0,04 : 0,29 : 1,04$.

Schon in Abschnitt II wurde darauf hingewiesen, daß die rasche Entfärbung der blauen KSCN-Schmelze bei Zugabe von KCN die quantitative Bestimmung des blauen Schwefels ermöglicht. Auf Zusatz von KCN sinkt die Extinktion bei $\bar{V} = 16,5$ praktisch momentan um einen entsprechenden Betrag. Schon die ersten Vorversuche zeigten, daß es sich hierbei um äußerst geringe Mengen Schwefel handelt. Um die erforderliche, sehr geringe

Tabelle 7

Extinktion reiner KSCN-Schmelze
bei verschiedenen Temperaturen

$\bar{\nu}$	276°C	347°C	390°C	428°C
$14, \cdot 10^3$	0,275	0,285	0,390	0,720
15	0,275	0,300	0,470	1,130
16	0,280	0,310	0,550	1,540
17	0,290	0,330	0,575	1,630
18	0,300	0,335	0,515	1,270
19	0,305	0,340	0,440	0,870
20	0,335	0,355	0,405	0,635
21	0,355	0,370	0,400	0,585
22	0,370	0,385	0,425	0,645
23	0,390	0,400	0,455	0,740
24	0,405	0,425	0,500	0,850
25	0,425	0,450	0,530	0,960
26	0,435	0,470	0,560	1,115
27	0,450	0,500	0,600	1,280
28	0,475	0,535	0,680	1,500
29	0,510	0,630	0,810	1,920
30	0,575	0,820	1,090	2,550

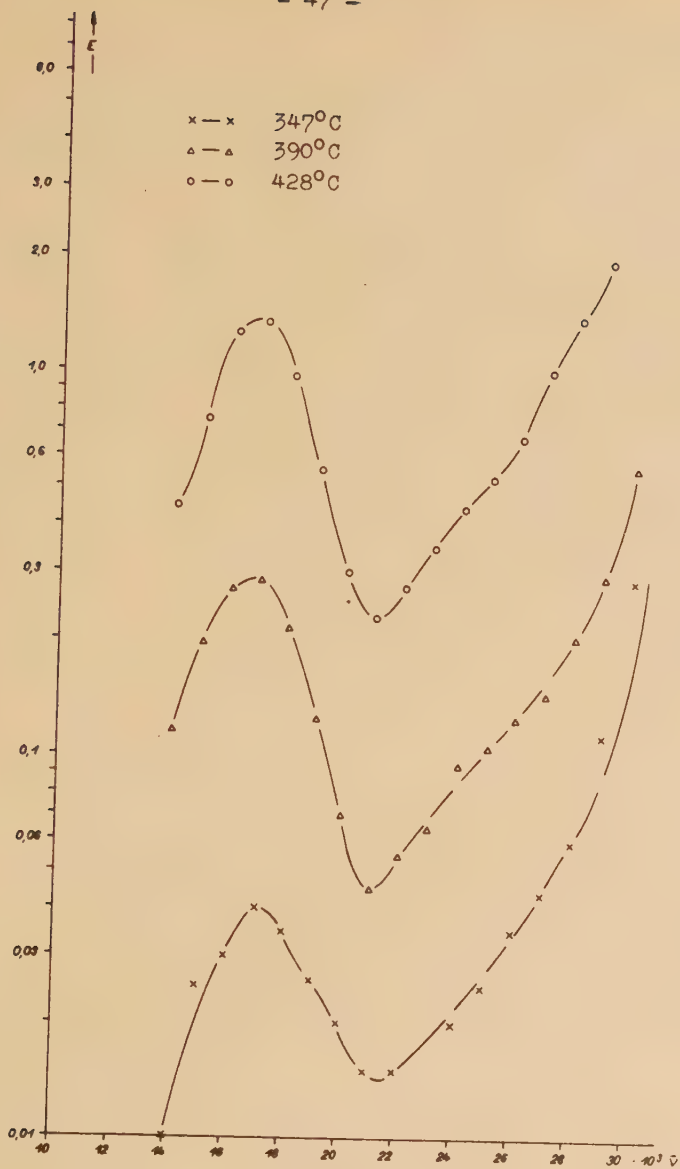


Abb. 16: Extinktion reiner KSCN-Schmelze
bei verschiedenen Temperaturen

Menge KCN besser dosieren zu können, wurde zunächst eine verdünnte Lösung durch Eintragen und Verrühren von 10,3 mg KCN in 4,10 g geschmolzenem KSCN bei 250°C hergestellt. Nach raschem Abkühlen wurde der Schmelzkuchen fein pulverisiert und in kleine Röhrchen eingewogen.

Vor der "Titration" wurde zunächst das Gleichgewicht bei 390°C mit 7 g KSCN eingestellt. Die Messung der Extinktion bei $\bar{\nu} = 17$ zeigte, daß hierzu eine Stunde erforderlich war. Sobald die Extinktion konstant blieb, wurde das Quarzglasplättchen auf der Schutzhülse entfernt, so daß durch die Öffnung so rasch als möglich so viele mit KCN/KSCN-Mischung gefüllte Röhrchen entleert werden konnten, bis die Schmelze farblos war. Nach jeder Zugabe wurde zugleich der Extinktionswert abgelesen. Den Verlauf der "Titration" gibt Tabelle 8 wieder.

Tabelle 8:

E	Ein- waage mg	KCN in γ	S_x in γ
2,200	0,00	0,00	0,00
1,600	6,19	15,50	7,50
1,400	8,64	22,64	11,07
1,220	12,51	32,34	15,12
1,100	14,98	38,51	18,97
0,960	16,29	41,78	20,60
0,620	17,69	45,28	22,35

Nach dem Ergebnis der "Titration" entsprechen somit einer Extinktion $E = 1,58 \text{ } 3,29 \gamma \text{ } S_x/\text{g KSCN}$. Da bei der Titration nur die Abnahme der Extinktion bei $\bar{\nu} = 17$ beobachtet wurde und es möglich ist, daß außer dem S_x auch polysulfidisch gebundener Schwefel oder S_8 mit dem zugesetzten KCN reagierte, sind die erhaltenen S_x -Werte als Höchstwerte anzusehen. Die Schichtdicke betrug im vorliegenden Fall 1,19 cm und das Volumen der Schmelze 4,36 ml. Wenn man annimmt, daß $S_x = S_2$, ergibt sich die Konzentration zu $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ und ϵ daraus zu $1,66 \cdot 10^4$. Die Extinktion von S_x ist somit außer-

ordentlich hoch. Zum Vergleich sei der entsprechende Wert des MnO_4^- -Ions angeführt: $\varepsilon = 0,28 \cdot 10^4$, gemessen bei $\bar{\nu} = 32 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

(3) Lösungen von Schwefel in Kaliumrhodanid-Schmelzen

Auf den Boden des Meßtiegels wurden einige Schwefelkristalle gelegt und 7 g KSCN darübergeschichtet. Bei vier verschiedenen Temperaturen wurden Messungen vorgenommen, deren Werte in Tabelle 9 (S. 50) enthalten sind. Die Meßwerte der bei 235°C aufgenommenen Meßreihe wurden von den anderen abgezogen; die Differenzen ergaben die in Abb. 17 (S. 51) gezeigten Kurven.

Im allgemeinen gleichen die Kurven denen der reinen KSCN-Schmelze. S_x tritt jedoch hier schon bei 276°C auf und wächst wie S_y mit der Temperatur. Das Maximum S_z tritt nicht auf. Bemerkenswert ist, daß das Maximum von S_x mit der Temperatur im gleichen Verhältnis zunimmt wie der Schwefeldampfdruck. Die Konzentration von S_x ist somit eine Funktion des Schwefeldampfdruckes über der Schmelze. Dies beweist erneut, daß der Träger der intensiven Farbe der Schwefel selbst ist.

γ) Kaliumpolysulfide in Kaliumrhodanid-Schmelzen

Zum Vergleich wurde zunächst stets die reine KSCN-Schmelze gemessen, und zwar bei 235°C . Nach Zugabe des Kaliumpolysulfids erfolgte dann die zweite Messung bei einer Temperatur, bei der die Schmelze eine grüne Mischfarbe annahm. Zur Anwendung kamen K_2S_2 , K_2S_3 und K_2S_4 , von denen jeweils immer ungefähr die gleiche Gewichtsmenge eingewogen wurde. Die Meßwerte enthält Tabelle 10, während Abb. 18 die Extinktionskurven zeigt, die sich nach Abzug der Extinktionswerte der reinen KSCN-Schmelze ergaben. Der Hauptanteil der Extinktion rührt hier von den Polysulfiden selbst her, die besonders bei größerem $\bar{\nu}$ stark absorbieren. Wie zu erwarten ist, liegt die Temperatur, bei der das Maximum S_x eben auftritt, um so niedriger, je größer der Schwefelgehalt des eingewogenen Polysulfids ist.

Tabelle 9

Extinktion von KSCN-Schmelze in Gegenwart von
Schwefeldampf bei verschiedenen Temperaturen

$\bar{\nu}$	235°C	276°C	317°C	347°C
14 · 10 ³	0,245	0,270	0,350	0,560
15	0,265	0,330	0,495	0,920
16	0,305	0,410	0,640	1,280
17	0,325	0,445	0,690	1,355
18	0,330	0,420	0,600	1,095
19	0,335	0,390	0,485	0,750
20	0,350	0,395	0,420	0,525
21	0,370	0,405	0,410	0,470
22	0,400	0,425	0,430	0,505
23	0,425	0,445	0,470	0,565
24	0,455	0,480	0,510	0,640
25	0,485	0,500	0,560	0,730
26	0,495	0,530	0,620	0,840
27	0,525	0,520	0,685	0,980
28	0,555	0,610	0,760	1,130
29	0,580	0,660	0,840	1,270
30	0,645	0,720	0,940	1,470

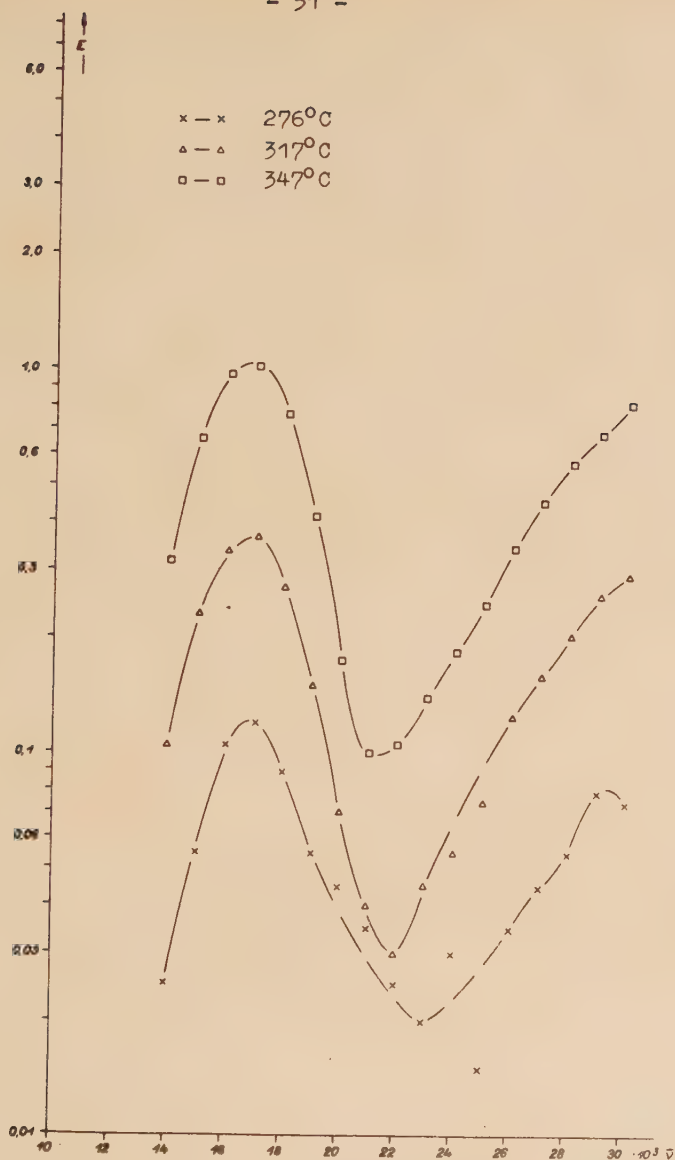


Abb. 17: Extinktion von KSCN-Schmelze in Gegenwart von Schwefeldampf bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 10

Extinktion von KSCN-Schmelzen nach Zusatz von
Kaliumpolysulfiden bei verschiedenen Temperaturen

$\bar{\nu}$	KSCN	K_2S_2	KSCN	K_2S_3	KSCN	K_2S_4
	rein	0,011 mol je kg	rein	0,010 mol je kg	rein	0,007 mol je kg
	235°C	347°C	235°C	317°C	235°C	235°C
15 · 10 ³	0,250	0,465	0,045	0,350	0,380	1,140
16	0,255	0,650	0,050	0,450	0,385	1,670
17	0,265	0,710	0,060	0,510	0,390	1,850
18	0,275	0,660	0,070	0,485	0,405	1,625
19	0,285	0,625	0,080	0,475	0,410	1,430
20	0,292	0,685	0,110	0,555	0,430	1,870
21	0,310	0,930	0,120	0,720	0,440	2,900
22	0,315	1,190	0,140	0,910	0,450	>3,000
23	0,335	1,315	0,155	1,060	0,455	
24	0,345	1,650	0,165	1,200		
25	0,365	1,820	0,170	1,400		
26	0,380	2,270	0,200	1,720		
27	0,390	2,900	0,215	2,200		
28	0,415	>3,000	0,230	2,800		
29			0,265	3,000		

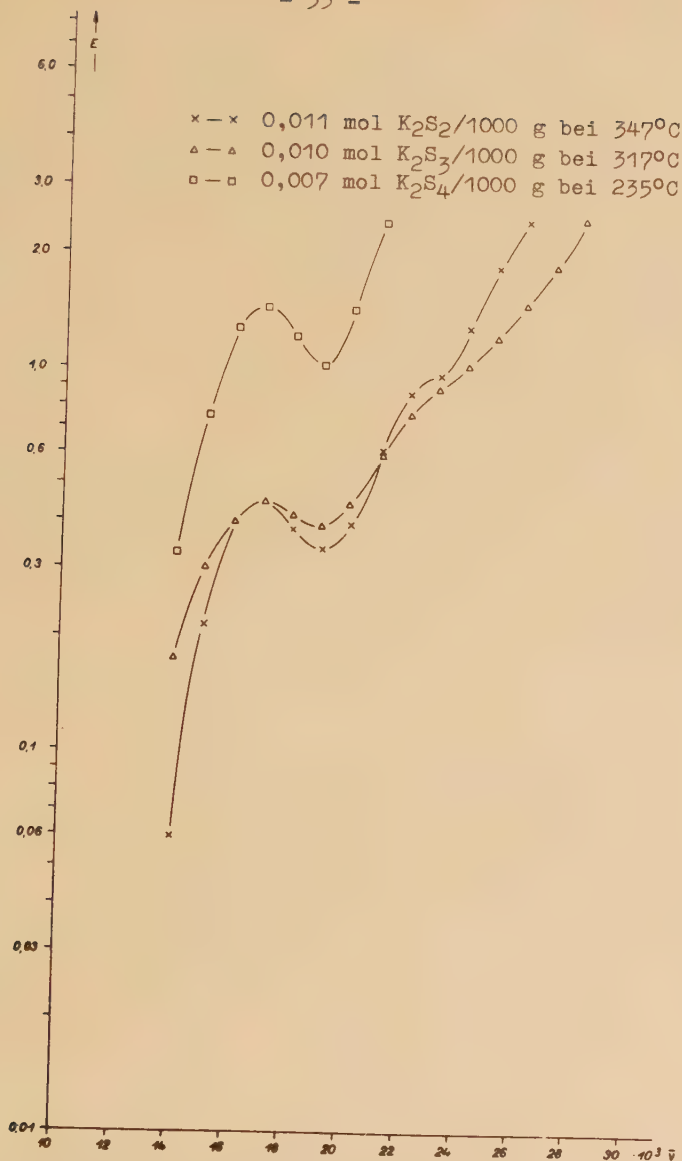


Abb. 18: Extinktion von KSCN-Schmelzen nach Zusatz von Kaliumpolysulfiden bei verschiedenen Temperaturen

δ) Natriumthiosulfat in Kaliumrhodanid-Schmelzen

Bei den Vorversuchen war festgestellt worden, daß auch Thiosulfat in der KSCN-Schmelze die blaue Farbe hervorzurufen vermag. Daß es sich auch hier um den gleichen blauen Schwefel handelt, beweisen die Extinktionsmessungen, die an einer Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in KSCN-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen (235° , 276° und 317°C) ausgeführt wurden. Das Schmelzgemisch bestand aus 7 g KSCN und 147 mg wasserfreiem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tabelle 11 (S. 55) enthält die unmittelbar gefundenen Werte. Die bei 235°C aufgenommenen Werte dienten als Nullwerte und wurden von den anderen abgezogen. Die so erhaltenen Kurven sind in Abb. 19 (S. 56) aufgetragen.

Die bei 276°C und 317°C gefundenen Kurven unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander; beide zeigen sehr deutlich das Maximum von S_x bei $\bar{V} = 17$ und einen steilen Anstieg bei größerem $\bar{V}$. Wie bei den anderen Schmelzen verschiebt sich die Kurve mit steigender Temperatur parallel nach höheren Extinktionswerten.

ε) Kaliumselenocyanid in Kaliumrhodanid-Schmelzen

Zu einer Schmelze von 6 g KSCN wurde 1 g KSeCN gegeben. Es löste sich bei 276°C in der Schmelze mit roter Farbe auf. Eine sofortige Messung bei dieser Temperatur zeigte einen starken, jedoch gleichmäßigen Anstieg der Extinktion, der schon bei $\bar{V} = 13$ begann. Nach vier Stunden wurde die Messung bei der gleichen Temperatur wiederholt. Dabei zeigte sich, daß bei $\bar{V} = 12$ ein Maximum entstanden war, während sich die übrigen Meßwerte gleichmäßig erhöht hatten. Danach wurden noch Messungen bei 317° und 347°C vorgenommen. Die direkten Meßwerte enthält Tabelle 12 (S. 57). Nach Abzug der bei 276°C sofort aufgenommenen Meßwerte ergaben sich die Kurven in Abb. 20 (S. 58).

Mit steigender Temperatur bildet sich das Maximum bei $\bar{V} = 12$ immer stärker aus, während die übrigen Extinktionswerte sich nur wenig verändern. Auch Selenocyanid bildet somit beim Erhitzen einen ganz ähnlichen Farbträger wie Rhodanid. Merkwürdigerweise tritt ein Maximum bei $\bar{V} = 17$ nicht auf, obwohl

Die Temperatur von 347°C völlig ausreicht, um in der reinen Selenhydridschmelze ein deutliches Maximum hervorzurufen. Man darf daraus schließen, daß der Farbträger hier nicht dem Selen allein zukommt, sondern Schwefel enthält, wie es etwa bei SSe der Fall wäre. Es müßte allerdings noch bewiesen werden, daß das Maximum bei $\bar{V} = 12$ in Abwesenheit von Schwefel nicht auftritt.

Tabelle 11

Extinktion von KSCN -Schmelze nach Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen
($c = 0,13 \text{ mol/1000 g}$)

$\bar{V}$	235°C	276°C	317°C
$13 \cdot 10^3$	0,245	0,270	0,580
14	0,270	0,330	1,195
15	0,305	0,450	2,350
16	0,350	0,575	>3,000
17	0,380	0,620	»3,000
18	0,390	0,550	2,850
19	0,410	0,510	1,800
20	0,450	0,520	1,230
21	0,455	0,530	1,165
22	0,450	0,550	1,460
23	0,460	0,595	1,840
24	0,485	0,645	2,250
25	0,500	0,690	2,650
26	0,400	0,755	3,000
27	0,490	0,830	>3,000
28	0,530	0,960	
29	0,610	1,200	
30	0,720	1,520	

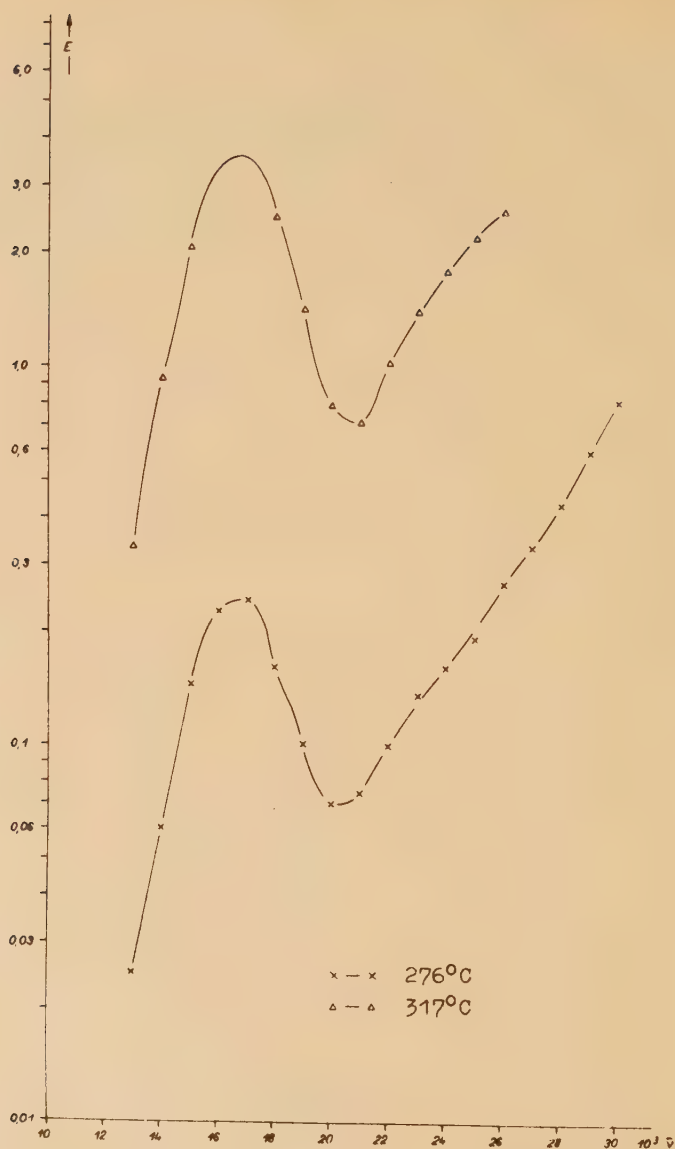


Abb. 19: Extinktion von KSCN-Schmelze nach Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen ($c = 0,13 \text{ mol/1000 g}$)

Tabelle 12

Extinktion von KSCN-Schmelze nach Zusatz von
KSeCN in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur
(c = 1,61 mol/1000 g)

$\bar{\nu}$	Zeit in Stunden			
	0 276°C	4 276°C	5 317°C	6 347°C
10 · 10 ³	0,090	0,090	0,120	0,165
11	0,100	0,110	0,180	0,320
12	0,100	0,135	0,220	0,465
13	0,100	0,125	0,195	0,445
14	0,120	0,175	0,220	0,395
15	0,175	0,265	0,300	0,400
16	0,265	0,420	0,445	0,525
17	0,395	0,620	0,650	0,750
18	0,515	0,850	0,900	1,030
19	0,620	1,050	1,135	1,350
20	0,720	1,290	1,400	1,680
21	0,920	1,630	1,770	2,120
22	1,280	2,150	2,300	2,650
23	1,830	2,800	2,900	3,000

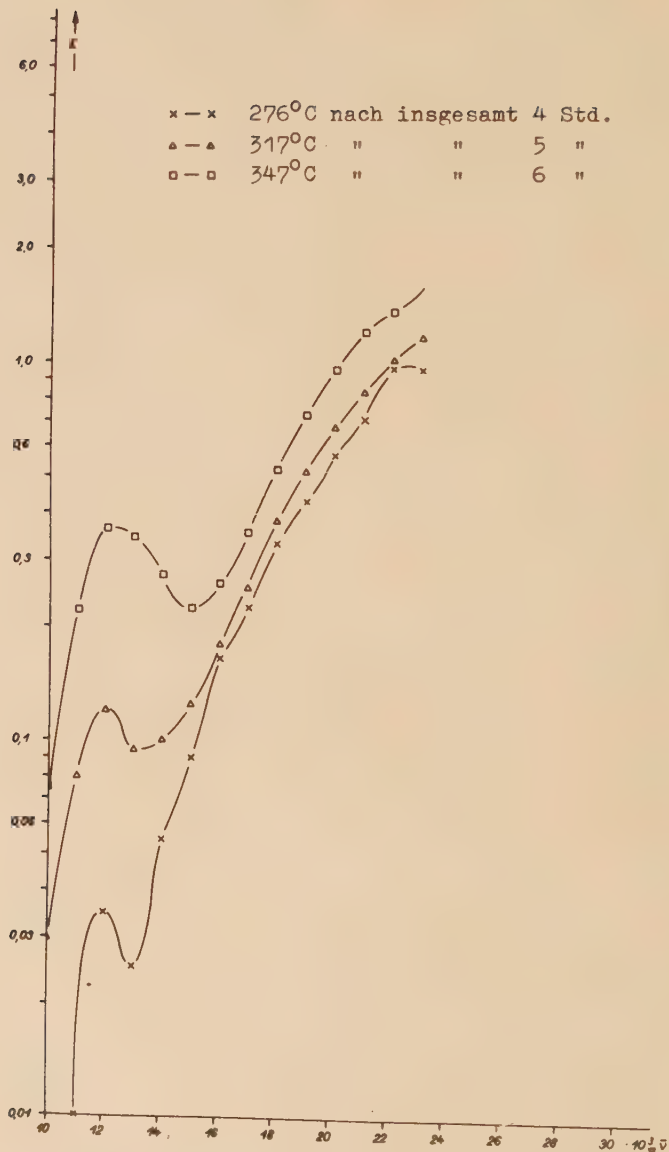


Abb. 20: Extinktion von KSCN-Schmelze nach Zusatz von KSeCN in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur (c = 1,61 mol/1000 g)

f) Deutung der Ergebnisse

Die Frage nach der Natur der beiden Komponenten S_x und S_z kann vorerst noch nicht genauer beantwortet werden; immerhin steht nunmehr folgendes fest: Die auf W.Ostwald zurückgehende Meinung, daß die auftretende intensive Blaufärbung durch ein kolloides System verursacht werde, kann heute mit Sicherheit als falsch ausgeschlossen werden; diese Annahme wurde bereits von dem Kolloidchemiker P.P. v. WEIMARN¹⁾ in einer sehr gründlichen Untersuchung längst widerlegt. Die für kolloide Systeme charakteristischen Merkmale fehlen; unter anderem geben die intensiv blauen Lösungen keinen Tyndall-Effekt, und der Nachweis kolloider Teilchen im Ultramikroskop gelingt nicht. Die an kolloiden wäßrigen Schwefellösungen bei den verschiedensten Teilchengrößen auftretenden Extinktionskurven sind seit 1952 genau bekannt; sie wechseln mit den Teilchengrößen und dem Beobachtungswinkel und zeigen keinerlei spezifische Extinktionsmaxima. Die Annahme kolloider Lösungen erscheint auch absurd im Hinblick darauf, daß die intensive Blaufärbung in zahlreichen Medien für längere Zeit oder überhaupt stabil erhalten werden kann, in denen die Löslichkeit des Schwefels um das Tausendfache und mehr höher liegt als die zur Herstellung der Blaufärbung erforderliche Schwefelmenge; so kann z.B. die Blaufärbung in Aceton (Löslichkeit bei 25°C: 20,8 g S/l) zum Nachweis des elementaren Schwefels mit hoher Empfindlichkeit (2 mg/l) benutzt werden. Es ist bekannt, daß die intensive Blaufärbung um so klarer hervortritt, je verdünnter die Lösung ist. Auch die Tatsache, daß S_x bei Temperaturen bis zu 1400°C in gleicher Weise auftritt, schließt ganz und gar die Möglichkeit aus, daß ein kolloides System mit flüssigem oder gar festem Schwefel vorliegen könnte. Der Träger der hohen Lichtabsorption, S_x , kann weder Sauerstoff noch Stickstoff enthalten, denn er tritt mit hoher Absorptionsintensität

1) P.P. v. WEIMARN, Kolloidchem. Beih. 22, 38 (1925).

sowohl in Lösungsmitteln auf, die keinerlei Stickstoff enthalten, wie z.B. Aceton-KOH oder Schwefel in Alkaliboratschmelzen, als auch in völlig sauerstofffreiem System wie K_2S_4 in KSCN oder auch S_7NH in DMSO, wobei in letzterem Fall anzunehmen ist, daß der Sauerstoff in DMSO bei Zimmertemperatur nicht reagiert. Der Träger S_x muß somit eine Modifikation des Schwefels selbst sein; falls es sich um ein ungeladenes Molekül handelt, kommt mit hoher Wahrscheinlichkeit nur S_2 in Frage. Die Bildung von S_1 ist energetisch kaum zu begründen, und man sollte auch extrem hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erwarten. In Wirklichkeit ist aber S_x von den tiefsten Temperaturen bis wenigstens $1400^\circ C$ für sich stabil und reagiert mit in Betracht kommenden Stoffen ziemlich träge. So wird z.B. S_x von KCN in Aceton oder DMSO bei Zimmertemperatur noch nicht angegriffen. Andererseits kommt auch eine höhere Polymerisationsstufe kaum in Frage, nachdem erwiesen ist, daß die gleiche Blaufärbung in Ultramarin vorliegt und in Alkaliboratschmelzen geeigneter Zusammensetzung sogar noch bei $1400^\circ C$ beständig ist. Da der Anteil von S_2 im Schwefeldampf bei $440^\circ C$ bei Erniedrigung des Druckes auf 0,1 Torr bereits 99% erreicht, ist das S_2 -Molekül auch spektroskopisch gut bekannt. S_2 weist intensive Absorptionsbanden im Bereich von $\bar{\nu} = 33,3 - 43,4 \cdot 10^3$ auf, während sich bei kleinerem $\bar{\nu}$ nur äußerst schwache Banden nachweisen lassen, die noch nicht genau untersucht sind.

Ob der Träger der Blaufärbung ungeladen ist, soll durch Elektrophoreseversuche entschieden werden. Falls dies zutrifft, bleibt nichts anderes übrig, als einen besonderen, polarisierten Zustand des Schwefels anzunehmen, wie er im Falle des elementaren Jods seit langem in den braunen Jodlösungen und vor allem bei der Jodstärkereaktion bekannt ist. Man könnte dann vielleicht setzen: $S_x = S_2^\pm$ und $S_z = S_3^\pm$ oder $S_4^\pm$.

Möglicherweise geht die Analogie zum Jod sogar noch weiter; nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen ist die Möglich-

keit nicht auszuschließen, daß die Blaufärbung S_x nur in Gegenwart von Sulfidion oder Polysulfidion auftritt, ähnlich wie zur Jodstärkereaktion die Anwesenheit von Jodidion erforderlich ist.

V. DIE BILDUNG VON THIOSALZEN IM TEMPERATURBEREICH VON 150°C - 350°C

1) Qualitative Untersuchung des Verhaltens verschiedener Elemente gegenüber K_2S_2 in KSCN-Schmelze als Lösungsmittel

Über die Fähigkeit der verschiedenen chemischen Elemente, Thiosalze zu bilden, findet man in der Literatur zahlreiche Angaben; sie beziehen sich indessen entweder auf wäßrige Lösungen oder auf Schmelzen bei über 500°C. Meine Absicht, die Thiosalzbildung in einem wasserfreien Medium bei wesentlich mildereren Temperaturbedingungen zu beobachten, ließ sich aufgrund der Tatsache verwirklichen, daß sich die Alkalisulfide in der KSCN-Schmelze bereits bei 250°C lösen. Bereits J. MILBAUER¹⁾ erhitze mehrere Metalloxide in einer KSCN-Schmelze bis auf Rotglut und konnte in dem erstarrten Schmelzkuchen neben den einfachen Metallsulfiden auch Thiosalze feststellen. Die hohe Temperatur war hier deshalb notwendig, weil sich die Bildung von Kaliumsulfid durch Zersetzung von KSCN erst bei Temperaturen oberhalb 500°C vollzieht.

Bei den von mir durchgeführten qualitativen Versuchen sollte vor allen Dingen festgestellt werden, ob bei der Bildung von Thiosalzen Farben auftreten, die eine genauere Untersuchung der Bildungsgleichgewichte durch Extinktionsmessungen ermöglichen.

Da sich K_2S in der KSCN-Schmelze schon bei 250°C teilweise zu K_2S_2 und KCN umsetzt, wurde von vornherein nur K_2S_2 für die folgenden Versuche verwendet. Die Darstellung von K_2S_2 erfolgte in flüssigem Ammoniak²⁾. Die Versuche wurden in einem glasierten Porzellantiegel in gereinigtem Stickstoff durchgeführt, so daß die Farbe der Schmelzen gut beurteilt werden konnte. Die dazu benutzte Apparatur war die gleiche, wie ich sie für die Korrosionsversuche²⁾ gebrauchte.

1) J. MILBAUER, Z. anorg. Chem. 42, 435 (1904).

2) Eigene Diplomarbeit Univ. München 1959.

Blei

In eine Schmelze von etwa 10 g KSCN wurden wenige Bleisulfidkörnchen und soviel K_2S_2 (etwa 100 mg) eingetragen, daß die Körnchen auf dem Tiegelboden durch die rotbraune Schmelze hindurch gerade noch sichtbar waren. Die Temperatur wurde auf $300^{\circ}C$ eingestellt. Nach einer Stunde lagen die Bleisulfidkörnchen noch unverändert auf dem Tiegelboden; auch die rote Farbe der Schmelze hatte sich nicht verändert. Beim Lösen des erstarrten Schmelzkuchens in Wasser fiel kein Bleisulfid aus.

Bei einem weiteren Versuch mit der gleichen Menge K_2S_2 wurde statt Bleisulfid ein Stückchen m e t a l l i s c h e s Blei (1067,3 mg) verwendet. Nach zwei Stunden war die Schmelze unverändert klar, doch schien die rote Farbe etwas intensiver geworden zu sein. Beim Lösen des Schmelzkuchens in Wasser fiel sofort Bleisulfid aus. Das Bleistückchen war mit einer schwarzen Schicht überzogen und wog 1079,2 mg.

Zum Vergleich wurden beim nächsten Versuch 1412,2 mg Blei vier Stunden dem Angriff der KSCN-Schmelze ausgesetzt, ohne daß K_2S_2 zugegen war. Dabei überzog sich das Bleistückchen ebenfalls mit einer schwarzen Schicht; die Gewichtszunahme betrug 4 mg. Aus der wäßrigen Lösung fiel aber auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Bleisulfid aus.

Blei wird somit zwar von der KSCN-Schmelze angegriffen, aber es geht nur in Gegenwart von K_2S_2 in Lösung. Bemerkenswert ist, daß das eingesetzte Bleisulfid von K_2S_2 nicht gelöst wurde. Wie die Versuche zeigen, scheint das Bleisulfid bei $300^{\circ}C$ nur im Augenblick des Entstehens mit K_2S_2 zu reagieren. Ähnliche Beobachtungen hatte auch VILLIERS¹⁾ beim PtS_2 gemacht. Es wurde daher bei den folgenden Versuchen immer das Metall eingesetzt; dabei wurde auch das gleiche Schmelzgemisch von etwa 100 mg K_2S_2 auf 10 g KSCN verwendet.

1) M.A.VILLIERS, Ann.Chimie 5, 116 (1916).

Titan

Ein blankes Titanblechstück von 455,0 mg wurde eineinhalb Stunden bei 330°C in der Schmelze gehalten. Die anfangs rote und klare Schmelze wurde dabei undurchsichtig trüb. Aus der wäßrigen Lösung des Schmelzkuchens fiel nach wenigen Minuten Titandioxid als weißer flockiger Niederschlag aus. Das Titanblechstück war in der Schmelze blank geblieben, sein Gewicht betrug jedoch nur noch 448,6 mg.

Titan wird von der reinen KSCN-Schmelze bei der gleichen Temperatur nicht angegriffen.

Vanadium

In Gegenwart von Vanadium wurde die rote Farbe der Schmelze sofort violettstichig. Die Farbe vertiefte sich immer mehr, bis die Schmelze schließlich undurchsichtig war. Der Versuch dauerte drei Stunden, wobei die Temperatur konstant bei 300°C gehalten wurde. Das erstarrte Schmelzgemisch war ebenfalls violettstichig rot und löste sich mit der gleichen Farbe in Wasser auf. Die Oberfläche des eingesetzten Metallstückes war in der Schmelze dunkel angelaufen. Der Gewichtsverlust des Vanadiums betrug 10,72 mg.

Vanadium wird bei 300°C von der reinen KSCN-Schmelze noch nicht angegriffen; steigert man die Temperatur jedoch auf über 350°C, so bildet sich auch hier die violette Farbe.

Tantal

Ein Stück blankes Tantalblech (311,4 mg) überzog sich in der Schmelze sofort mit einer schwarzen Sulfidschicht. Der Versuch dauerte fünf Stunden, wobei die rote Farbe der Schmelze etwas tiefer wurde. Aus der wäßrigen Lösung des Schmelzkuchens fiel Tantaloxyd aus. Das Gewicht des Tantalblechs nach dem Versuch betrug, einschließlich der Korrosionsprodukte, nur noch 209,8 mg.

Von einer reinen KSCN-Schmelze wird Tantal erst oberhalb 400°C angegriffen.

Chrom

Ein Stück metallisches Chrom mit blanker Oberfläche wurde von der Schmelze bei 300°C in $2\frac{3}{4}$ Stunden nur schwach angegriffen. Es überzog sich dabei teilweise mit einer Sulfidschicht, was nur eine geringfügige Gewichtszunahme von 0,15 mg zur Folge hatte. Eine Verfärbung oder Trübung der Schmelze konnte nicht beobachtet werden.

Molybdän

Die Farbe der Schmelze vertiefte sich in Gegenwart von metallischem Molybdän (2002,6 mg). Der Versuch dauerte eine Stunde und wurde bei 300°C durchgeführt. Die erstarrte Schmelze löste sich in Wasser mit roter Farbe klar auf. Während des Versuches hatte sich das eingesetzte Molybdän mit einer schwarzen Sulfidschicht überzogen; sein Gewicht betrug nach dem Versuch 2084,3 mg.

Wolfram

Ein blankes Stück Wolframblech (713,43 mg) veränderte seine Oberfläche in der Schmelze bei 350°C innerhalb von drei Stunden scheinbar nicht. Auch die Farbe der Schmelze blieb unverändert, und aus der wässrigen Lösung des erstarrten Schmelzkuchens fiel kein Niederschlag aus. Das eingesetzte Wolframblech hatte jedoch nach dem Versuch nur noch ein Gewicht von 705,22 mg.

Uran

Ein blanker Urandrehspan wurde drei Stunden bei 300°C der Einwirkung der Schmelze ausgesetzt. Das Uran überzog sich hierbei mit einer rötlichen Korrosionsschicht; eine Farbveränderung der Schmelze war jedoch nicht festzustellen. Die erstarrte Schmelze löste sich klar in Wasser; die Gewichtszunahme des Urandrehspans betrug 0,1 mg.

Mangan

Ein Stück blankes Mangan von 365,56 mg Gewicht überzog sich

in der Schmelze bei 400°C mit einer Sulfidschicht. Während der Versuchsdauer von fünf Stunden veränderte sich die rote Farbe der Schmelze nicht. Das erstarrte Schmelzgemisch löste sich in Wasser klar auf. Die Gewichtszunahme des Mangans betrug 0,7 mg.

Wismut

Ein Stück Wismut (646,6 mg) überzog sich in der Schmelze bald mit einer schwarzen Schicht. Der Versuch wurde bei 360°C durchgeführt und dauerte nahezu drei Stunden. Dabei blieb die Schmelze unverändert rot und klar durchsichtig. Beim Lösen des Schmelzkuchens in Wasser fiel schwarzes Wismutsulfid aus. Das Gewicht des Wismuts, einschließlich der in der Schmelze unlöslichen Korrosionsprodukte, betrug nach dem Versuch 642,4 mg.

Silber

Ein blanker Silberblechstreifen (246,4 mg) überzog sich in der Schmelze sofort mit einer schwarzen Schicht. Während des zweistündigen Versuches wurde die Temperatur auf 300°C konstant gehalten, wobei sich die rote Farbe der Schmelze nicht sichtbar veränderte. Aus der wäßrigen Lösung des Schmelzkuchens fiel kein Niederschlag aus. Das Gewicht des Silberstreifens, einschließlich der Korrosionsschicht, betrug nach gründlichem Abspülen mit kaltem destilliertem Wasser und Trocknen im Exsikkator 254,4 mg. Im Trockenschrank bei 100°C veränderte die zuerst schwarz aussehende Korrosionsschicht ihre Farbe nach Rotbraun. Nach dem Herausnehmen wurde sie in wenigen Minuten feucht, ohne ihre Farbe zu verändern. Erst in siedendem Wasser färbte sie sich sofort schwarz, und das Wasser zeigte alkalische Reaktion. Vermutlich handelt es sich dabei um ein Thiosalz, das sich in der KSCN-Schmelze nicht löst.

Es ist noch zu bemerken, daß Silber auch von der reinen KSCN-Schmelze angegriffen wird.

Gold

Ein kleines Stück Golddraht (581,2 mg) verlor bei 320°C innerhalb von vier Stunden in der Schmelze 49,86 mg an Gewicht. Die Farbe der Schmelze veränderte sich aber während des Versuches nicht. Aus der wäßrigen Lösung des Schmelzgemisches fiel beim schwachen Ansäuern Goldsulfid als schwarzbrauner, schwammiger Niederschlag aus.

Von der reinen Rhodanidschmelze wird Gold nicht angegriffen.

Palladium

Ein blanker Palladiumblechstreifen von 74,83 mg Gewicht überzog sich bei 350°C in der Schmelze mit einer schwarzen Sulfidschicht. Die rote Farbe der Schmelze veränderte sich aber während der Versuchsdauer von fünf Stunden nicht. Die erstarrte Schmelze löste sich in Wasser klar mit gelblicher Farbe auf; beim Ansäuern zeigte sich kein Niederschlag. Das Gewicht des Palladiums nach dem Versuch betrug, einschließlich der Korrosionsprodukte, 75,33 mg.

Platin

Die Schmelze änderte ihr Aussehen in Gegenwart eines Platinblechstreifens (269,22 mg) innerhalb von drei Stunden bei 350°C nicht. Der Schmelzkuchen löste sich in Wasser mit gelblicher Farbe klar auf; beim Ansäuern fiel jedoch schwarzes Platinsulfid aus. Das Gewicht des Platinstreifens betrug nach dem Versuch einschließlich der Korrosionsprodukte nur noch 267,13 mg.

Von der reinen KSCN-Schmelze wird Platin nicht angegriffen.

Silicium

Ein Stück metallisches Silicium wurde zwei Stunden bei 300°C in der Schmelze gehalten. Dabei veränderte sich weder die Farbe der Schmelze noch das Gewicht des Siliciums.

Die Darstellung von Alkalithiosilikaten gelang auf folgende Weise: Eine Mischung von 110 mg K_2S und 92 mg SiS_2 , die dem stöchiometrischen Mengenverhältnis zur Bildung von K_2SiS_3 entspricht, wurde in Stickstoff in einem Porzellantiegel erhitzt.

Bei 150°C trat eine heftige Reaktion ein, bei der ein schwarz-braunes Produkt entstand. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß das Produkt röntgenamorph war. Natriumsulfid ergab mit SiS_2 ein ähnliches schwarzbraunes und röntgenamorphes Reaktionsprodukt. W.Hempel¹⁾ kam bereits bei ähnlichen Versuchen zum gleichen Ergebnis. Lithiumsulfid reagierte mit SiS_2 nicht.

Bor

a) Kaliumthioborat

100 mg K_2S wurden mit 116 mg B_2S_3 , der Menge, die stöchiometrisch zur Bildung von KBS_2 erforderlich ist, in einem glasierten Porzellantiegel in Stickstoffatmosphäre gut vermischt und langsam erhitzt. Bei ungefähr 200°C setzte eine heftige Reaktion ein, wobei ein gelber Schmelzkuchen entstand. Von der fein pulverisierten gelben Substanz wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht. Tabelle 13 (S. 69) enthält die Werte des Reaktionsproduktes neben denen der Ausgangssubstanzen.

b) Natriumthioborat

Beim Verreiben der stöchiometrischen Mengen Natriumsulfid und Borsulfid trat sofort eine Reaktion ein, wobei sich die Mischung plötzlich dunkelgelb färbte und zusammensinterte. Die Mischung reagierte jedoch nicht ganz durch, denn es waren noch weiße Anteile vorhanden, die auch beim Erhitzen auf über 200°C nicht reagierten. Ein Parallelversuch führte zum gleichen Ergebnis. Lithiumsulfid reagierte mit Borsulfid nicht.

Die Versuche über Alkalithioborate und -thiosilikate wurden nicht weiter fortgesetzt, da hier eine gründlichere röntgenographische Untersuchung unter den verschiedensten Versuchsbedingungen und insbesondere nach längeren Temperzeiten notwendig gewesen wäre, die sich in der noch zur Verfügung stehenden Zeit nicht durchführen ließ.

1) W.Hempel und v.Haasy, Z.anorg.allg.Chem. 23, 40 (1900).

Tabelle 13

Debye-Scherrer-Diagramme.
Asymmetrische Aufnahmen mit CrK_{α} -Strahlung
Kamera-Radius 57,3 mm

K ₂ S mm		B ₂ S ₃ mm		KBS ₂ mm	
Int.		Int.		Int.	
0,4	76,8	0,2	64,8	0,2	70,2
0,2	65,2	0,1	61,6	0,2	65,0
0,2	62,3	0,2	59,0	0,3	59,7
1,0	52,3	0,2	54,2	0,2	56,8
0,2	50,2	0,3	51,2	0,2	54,4
0,2	48,8	0,4	49,2	0,3	51,6
0,3	47,0	1,0	47,2	1,0	48,3
0,4	36,5	0,1	45,5	0,9	44,6
0,4	31,3	0,4	43,5	0,8	42,2
0,1	83,5	0,4	41,2	0,8	42,2
0,1	85,6	0,3	38,7	0,4	40,4
0,2	88,1	0,9	37,2	0,8	36,2
0,6	99,3	0,7	35,9	0,8	26,6-29,2 diff.
0,05	107,7	0,7	33,7	0,7	110,1
0,4	122,8	0,4	31,3		
0,3	133,0	0,4	20,8		
0,3	137,0	0,4	15,5		
0,5	155,7-157,3 diff.				

2) Extinktionsmessungen an Thiosalzen in der KSCN-Schmelze

Die experimentelle Anordnung und Durchführung waren die gleichen wie in Abschnitt III. Als Ausgangsstoff wurde wie bei den Vorversuchen nicht das Metallsulfid, sondern das reine Metall verwendet.

a) Thiovanadat

Bei den oben beschriebenen qualitativen Versuchen über die Einwirkung von in der KSCN-Schmelze gelöstem K_2S_2 auf die verschiedenen Metalle hatte sich überraschenderweise nur beim Vanadium eine intensivere Verfärbung der Schmelze gezeigt. Sehr wahrscheinlich handelte es sich hierbei um das Thiovanadat des fünfwertigen Vanadiums, das auch in wäßriger Lösung beständig ist und durch seine intensive rotviolette Farbe als empfindlicher Nachweis für Vanadium dient. Die hohe Extinktion ermöglichte es in diesem Fall, die Bildung des Thiosalzes in der K_2S_2 /KSCN-Schmelze durch Extinktionsmessungen zu verfolgen. Die im folgenden erwähnten Versuche haben noch orientierenden Charakter; weitere Messungen sind notwendig, wenn die vorliegenden Gleichgewichte genauer erfaßt werden sollen.

Zunächst wurde die Extinktionskurve der K_2S_2 /KSCN-Schmelze aufgenommen. Die Schmelzmischung bestand aus 7 g KSCN und 8,78 mg K_2S_2 . Nach dem Einsetzen eines Vanadiumstückes von 56,91 mg Gewicht erfolgte zunächst im Zeitabstand von je einer Stunde eine weitere Messung. Da sich die Extinktionswerte der ersten zwei Messungen bei 235°C nicht wesentlich voneinander unterschieden, wurden bei den darauffolgenden Messungen die Temperatur der Schmelze erhöht. Die unmittelbar erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 14 (S. 72) angeführt. Nach Abzug der Extinktionswerte der K_2S_2 /KSCN-Schmelze ergaben sich die in Abb. 21 (S. 73) aufgetragenen Kurven.

Die Extinktionskurven zeigen bei $\bar{\nu} = 22$ ein Maximum, das sich bei 235°C nach der zweiten Stunde nicht mehr änderte. Offenbar kam die Thiovanadatbildung bei dieser Temperatur zum Stillstand; erst bei einer Temperaturerhöhung stieg die Ex-

tinktion bei $\bar{V} = 22$ wieder an. Der Gewichtsverlust des Vanadiums betrug 0,24 mg. Wenn wir annehmen, daß das Vanadium als K_3VS_4 in Lösung geht, enthielt die Schmelze zum Zeitpunkt der letzten Messung bei 347°C $1,39 \text{ mg} = 0,0044 \text{ mmol } K_3VS_4$ in 7 g KSCN; dies entspricht einer Extinktion bei $\bar{V} = 22$ von etwa 2,8.

Ein anderer Versuch, bei welchem 8,78 mg K_2S_3 in 7 g KSCN zur Anwendung kamen, wurde ähnlich durchgeführt. Die direkten Meßwerte sind in Tabelle 15 (S. 74) enthalten, während die Extinktionskurven, von deren Werten die der K_2S_3 /KSCN-Schmelze abgezogen sind, in Abb. 22 (S. 75) aufgetragen wurden. Die Kurven gleichen denen in Abb. 21 gezeigten; das Absorptionsmaximum liegt ebenfalls bei $\bar{V} = 22$. Das ist ein Beweis, daß sich die gleiche Substanz gebildet hat. Bei der K_2S_3 -Schmelze nimmt das Maximum jedoch schon bei 235°C den gleichen Wert an, den es bei der K_2S_2 -Schmelze erst bei 317°C erreicht. Wie in der reinen K_2S_3 -KSCN-Schmelze bildet sich bei Temperaturen oberhalb 317°C bei $\bar{V} = 17$ das Maximum S_x , während das dem Thiovanadat zugehörige Maximum bei $\bar{V} = 22$ überraschenderweise nicht mehr erscheint; die Zersetzungstemperatur des Thiovanadats scheint also in diesem Temperaturbereich zu liegen. Der Gewichtsverlust des Vanadiums betrug 1,25 mg, was einem K_3VS_4 -Gehalt von $7,2 \text{ mg} = 0,024 \text{ mmol}$ in 7 g KSCN-Schmelze entspricht. Die zugehörige Extinktion kann nicht angegeben werden.

Tabelle 14

Extinktion von Thiovanadat in KSCN-Schmelze
bei Gegenwart von K_2S_2
in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

$\bar{D}$	K_2S_2 rein 235°C	Zeit in Stunden			
		1 235°C	3 276°C	4 317°C	5 347°C
14 · 10 ³	0,290	0,300	0,285	0,300	0,455
15	0,310	0,320	0,315	0,330	0,650
16	0,305	0,315	0,330	0,395	0,930
17	0,310	0,350	0,415	0,550	1,390
18	0,340	0,450	0,595	0,830	1,950
19	0,415	0,570	0,800	1,170	2,500
20	0,540	0,700	1,020	1,550	3,000
21	0,725	0,900	1,280	2,000	>3,000
22	0,910	1,080	1,480	2,300	»3,000
23	0,950	1,088	1,420	2,180	
24	0,980	1,010	1,265	1,850	
25	1,015	1,000	1,200	1,690	
26	1,175	1,150	1,320	1,830	
27	1,470	1,350	1,600	2,230	
28	1,980	1,750	2,030	2,800	
29	2,700	2,300	2,550	>3,000	

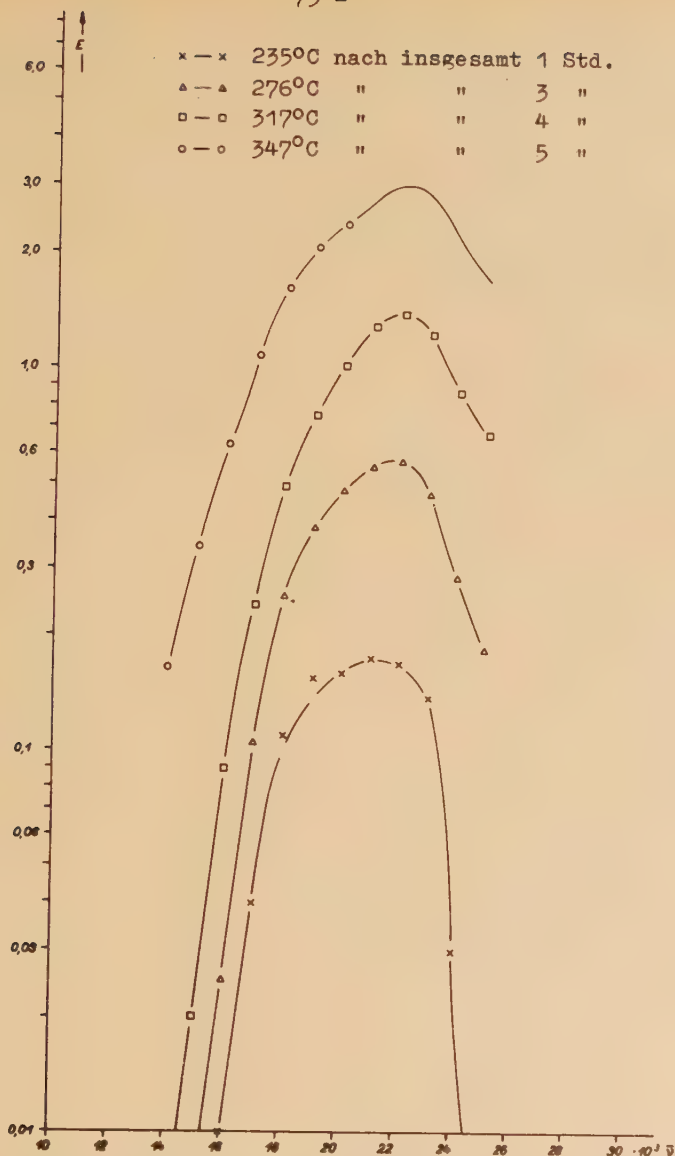


Abb. 21: Extinktion von Thiovanadat in KSCN-Schmelze bei Gegenwart von K_2S_2 in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

Tabelle 15

Extinktion von Thiovanadat in KSCN-Schmelze
bei Gegenwart von K_2S_3
in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

$\bar{V}$	K_2S_3 rein 235°C	Zeit in Stunden			
		1 235°C	2 235°C	5 235°C	6 347°C
15 · 10 ³	0,315	0,325	0,320	0,135+0,200	1,340+0,200
16	0,345	0,385	0,385	0,240	2,130
17	0,375	0,515	0,550	0,455	2,450
18	0,410	0,725	0,880	0,800	2,110
19	0,460	0,910	1,285	1,140	1,670
20	0,560	1,110	1,565	1,480	1,530
21	0,680	1,335	1,850	1,900	1,640
22	0,850	1,570	2,000	2,150	1,980
23	0,990	1,545	1,830	1,870	2,270
24	1,090	1,395	1,500	1,405	2,550
25	1,225	1,430	1,435	1,205	2,850
26	1,445	1,640	1,600	1,285	>3,000
27	1,770	1,990	1,900	1,550	
28	2,280	2,550	2,530	1,980	
29	2,950	>3,000	>3,000	2,470	



Abb. 22: Extinktion von Thiovanadat in KSCN-Schmelze bei Gegenwart von K_2S_3 in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

b) Thioaurat

Bei den in Abschnitt IV.1) beschriebenen qualitativen Versuchen war beobachtet worden, daß sich Gold in erheblicher Menge löst, ohne daß jedoch eine sichtbare Veränderung der Farbe auftrat. Trotzdem wurden an einer solchen Schmelze Extinktionsmessungen vorgenommen. Die direkten Meßwerte sind in Tabelle 16 (S. 77) enthalten, während die durch Abzug der Werte der $K_2S_2/KSCN$ -Schmelze entstandenen Extinktionskurven in Abb. 23 (S. 78) aufgetragen sind.

Erwartungsgemäß fand sich nur eine geringe Extinktion, die bei $\bar{\nu} = 15$ ihr Maximum hat und mit der Temperatur ansteigt. Der Gewichtsverlust des Golddrahtes betrug nur 0,15 mg. Nimmt man an, daß das Gold als $KAuS_2$ in Lösung gegangen ist, so enthielt die Schmelze zum Zeitpunkt der letzten Messung bei $347^\circ C$ $0,228 \text{ mg} = 0,0007 \text{ mmol}$ dieses Thio-salzes. Das bei diesem Versuch nur 0,15 mg Gold in Lösung gegangen sind, ist darauf zurückzuführen, daß nur 10 mg K_2S_2 in 7 g KSCN gelöst waren, während bei den qualitativen Versuchen die Konzentration von K_2S_2 ungefähr zehnmal höher war. Da K_2S_2 selbst bereits eine erhebliche Extinktion aufweist, läßt sich dessen Konzentration bei den Extinktionsmessungen nicht wesentlich erhöhen.

Tabelle 16

Extinktion von Thioaurat in KSCN-Schmelze
bei Gegenwart von K_2S_2
in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

$\bar{D}$	K_2S_2 reife 235°C	Zeit in Stunden			
		1	3	4	5
		235°C	276°C	317°C	347°C
14 · 10 ³	0,085	0,105	0,175	0,245	0,290
15	0,090	0,120	0,200	0,270	0,385
16	0,100	0,150	0,200	0,280	0,480
17	0,140	0,210	0,230	0,300	0,510
18	0,225	0,295	0,290	0,340	0,500
19	0,370	0,430	0,400	0,415	0,480
20	0,700	0,680	0,600	0,550	0,575

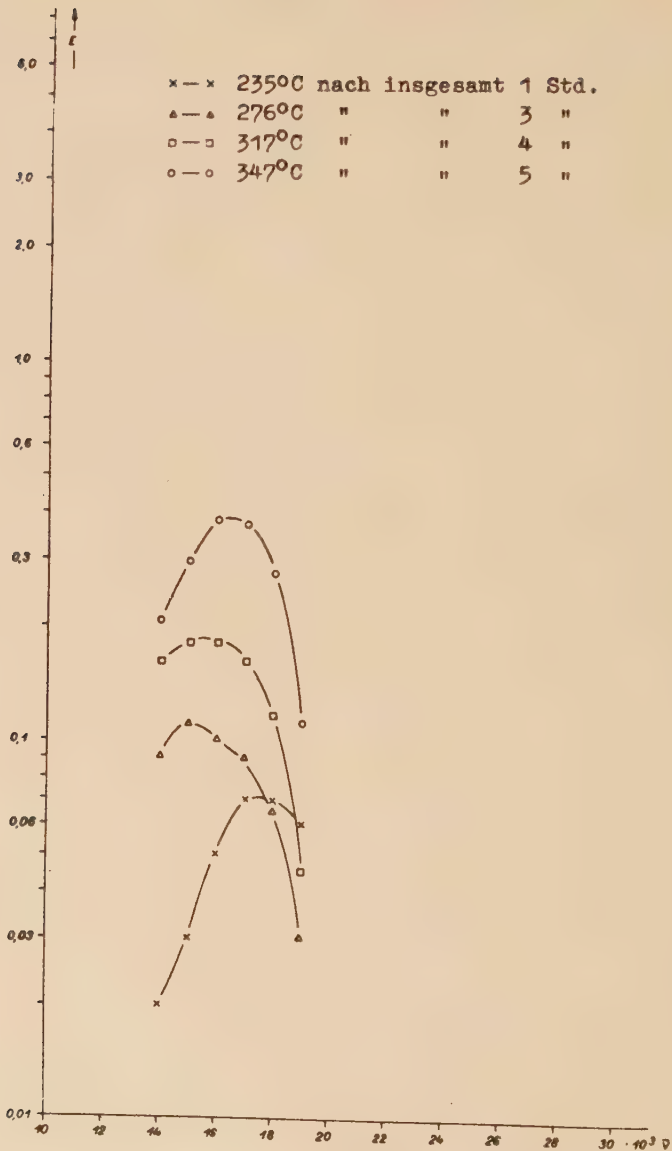


Abb. 23: Extinktion von Thioaurat in KSCN-Schmelze bei Gegenwart von K_2S_2 in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die blauen Lösungen des Schwefels in KSCN-Schmelzen und verschiedenen organischen Lösungsmitteln durch Extinktionsmessungen genauer zu untersuchen, um festzustellen, ob es sich in allen Fällen um den gleichen Farbträger handelt.

In Aceton, Methanol, Propanol, Butanol, Anisol, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan, Cyclohexan und Acetonitril wurde die Blaufärbung durch Zugabe von S_7NH und konz. KOH, Methylat oder Piperidin hervorgerufen. Die Blaufärbung ist in diesen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur nur begrenzt haltbar. In Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel tritt jedoch die Blaufärbung mit Heptaschwefelimid bereits ohne Zusatz einer Base auf und ist darin über Tage hinaus beständig. Der blaue Schwefel in Dimethylsulfoxid entsteht auch direkt aus wasserfreiem Alkalipolysulfid bei Zimmertemperatur. Die Entwicklung der Farbe hängt dabei nicht nur von der Konzentration des Polysulfids, sondern auch von seinem Schwefelungsgrad und der Temperatur der Lösung ab.

In Kaliumrhodanid-Schmelzen erhält man die blaue Farbe sowohl beim Erhitzen der Schmelze auf $400^\circ C$, als auch beim Überleiten von Schwefeldampf bei $300^\circ C$, ferner durch Zugabe von Alkalipolysulfid oder Natriumthiosulfat. Die Blaufärbung entsteht in Lösungen von K_2S_4 bereits bei $235^\circ C$, von K_2S_3 bei $320^\circ C$, von K_2S_2 bei $350^\circ C$. Bei Temperaturerniedrigung entfärbt sich die Schmelze wieder in allen Fällen; die blaue Farbe kann auch durch Zugabe von CN^- sowie SO_3^{2-} momentan zum Verschwinden gebracht werden. Durch "Titration" mit KCN gelang es, die Menge des blauen Schwefels in KSCN-Schmelzen quantitativ zu bestimmen.

An den genannten Schmelzen sowie an blauen Schwefellösungen in Aceton, Methanol und Dimethylsulfoxid wurden Extinktionsmessungen vorgenommen. Die Extinktionskurven zeigen alle ein steiles Maximum bei $\bar{\nu} = 17 \cdot 10^3$, das die Lösungen blau erscheinen läßt, ferner einen Anstieg im kurzwelligen Bereich.

Da das genannte Maximum sowohl bei völliger Abwesenheit von Stickstoff wie von Sauerstoff auftritt, muß es sich um ein Molekül oder Ion des Schwefels allein handeln. Diese Schwefelkomponente S_x ist überdies identisch mit dem Farbträger des Ultramarins, der blauen Borsäure-Silikat-Gläser, sowie der Thiobenzophenon-Lösungen, da hier überall das gleiche Maximum auftritt. Ein schwächeres Maximum bei $\bar{V} = 24 \cdot 10^3$ tritt nur in den organischen Lösungsmitteln auf; die Konzentration der zu diesem Maximum gehörenden Komponente erhöht sich, wenn die Konzentration von S_x zurückgeht.

Im Rahmen der Arbeit wurden ferner verschiedene Elemente (Pb, Ti, V, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Bi, Ag, Au, Pd, Pt, Si) auf ihr Verhalten gegenüber Kaliumdisulfid in KSCN-Schmelze als Lösungsmittel geprüft. Von der untersuchten Elementenreihe Pb - Si gingen Pb, Ti, V, Ta, W, Bi, Au, Pt unter Bildung von Thiosalzen in Lösung. An KSCN-Schmelzen, die außer K_2S_2 bzw. K_2S_3 Thiovanadat oder Thioaurat enthielten, wurden Extinktionsmessungen vorgenommen. Thiovanadat zeigt hierbei ein Absorptionsmaximum bei $\bar{V} = 22 \cdot 10^3$, während Thioaurat ein Maximum bei $\bar{V} = 12 \cdot 10^3$ aufweist.

B_2S_3 und SiS_2 reagieren bei $150^\circ C - 200^\circ C$ heftig mit Na_2S oder K_2S . Das Pulverdiagramm von KBS_2 wird angegeben.

L e b e n s l a u f

Hermann Anslinger, geboren am 29.8.1927 in Maikammer/Pfalz. Ich besuchte von 1934-1939 die Volksschule in Maikammer und anschließend die Oberschule in Edenkoben. 1948 legte ich an der staatlichen Oberrealschule Neustadt a.d.Haardt die Reifeprüfung ab.

Von Januar 1944 bis September 1946 wurde meine Schulausbildung durch Kriegseinsatz und Gefangenschaft unterbrochen.

Vom Sommersemester 1951 an bin ich an der Universität München immatrikuliert. Am anorganisch-chemischen Institut der Universität fertigte ich von 1958-1960 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Hermann Lux die Diplom- und Doktorarbeit an.

